

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Auslegeschrift
11 DE 27 11 234 B 2

51 Int. Cl. 3:
C 09 J 3/00
A 61 K 6/00

21 Aktenzeichen: P 27 11 234.1-43
22 Anmeld tag: 15. 3. 77
43 Offenlegungstag: 29. 9. 77
44 Bekanntmachungstag: 7. 5. 81

30 Unionspriorität: 32 33 31
17.03.76 JP P30045-76 29.11.76 JP P143807-76
30.11.76 JP P145049-76

71 Anmelder:
Kuraray Co., Ltd., Kurashiki, Okayama, JP

74 Vertreter:
Deufel, P., Dipl.-Chem.-Wirtsch.-Ing.Dr.rer.nat.; Schön, A.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., 8000 München; Hertel, W.,
Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8025 Unterhaching

72 Erfinder:
Yamauchi, Junichi, Kurashiki, JP; Masuhara, Eiichi,
Bunkyo-Ward, JP; Nakabayashi, Nobuo, Matsudo, JP;
Shibatani, Kyoichiro, Kurashiki, JP; Wada, Tooru,
Takatsuki, JP

56 Entgegenhaltungen:
NICHTS ERMITTELT

Einspruch !

03. JUNI 1981

Einspruch einlegen

PA/ 8.7.81

Weitere Lit. von Prof. Brand
in etwa einen Monat.

Patent am 20. 10. 87 erteilt!

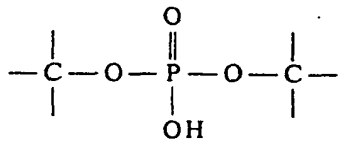
54 Klebemittel für Zähne und Zahnmaterial

DE 27 11 234 B 2

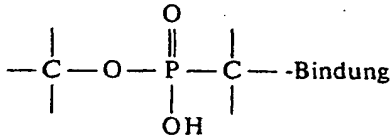
DE 27 11 234 B 2

Patentanspruch:

Verwendung einer Phosphorsäure- und/oder Phosphonsäureesterverbindung, die wenigstens eine polymerisierbare Gruppe und wenigstens eine



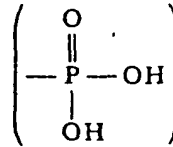
oder



enthält, oder eines Polymeren, das durch Polymerisation der Phosphorsäure- oder Phosphonsäureesterverbindung entweder allein oder als Comonomereinheit erhältlich ist, gegebenenfalls unter Zusatz von herkömmlichen Härtern und Füllstoffen, zur Herstellung von Klebemitteln für Zähne und Zahnmaterialien.

Zur Herstellung von herkömmlichen Zahnfüllmitteln des kalthärtenden Typs (härtbar bei Zimmertemperatur) sowie zur Herstellung von Zementen für die Fixierung von künstlichen Gelenken wird eine Mischung aus Polymethylmethacrylat und Methylmethacrylat oder eine Mischung aus Bisphenol-A-diglycidylmethacrylat und Triäthylenglycoldimethacrylat neben anderen Kombinationen verwendet, wobei man diese Mischung in situ in Gegenwart oder Abwesenheit eines anorganischen Füllstoffs hauptsächlich mittels eines Peroxid/Amin-Katalysatorsystems, das freie Radikale erzeugt, härten läßt. Die nach dieser bekannten Methode erhältliche gehärtete Masse übt im wesentlichen keine Bindeaffinität auf menschliche Gewebe (mit Ausnahme auf einen mit Säure behandelten Zahnschmelz) aus. Die Bindefestigkeit unter feuchten Bedingungen beträgt nur 0 bis 5 kg/cm². Aus diesem Grunde wurden in der herkömmlichen Füllpraxis, beispielsweise zur Behandlung von Karies, mechanische Zurückhalteinrichtungen, wie Unterschneidungen, an der Kavität angebracht, um das gehärtete Füllmittel in Position zu halten. Diese Methode ist jedoch insofern nachteilig, als ein gesunder Teil des Zahns entfernt werden muß. Ferner wird infolge einer fehlenden Bindung zwischen dem Füllstoff und dem Zahn nur eine schlechte Randabdichtung erzeugt, die oft einen Zahnerfall oder einen anderen Gewebedefekt ermöglicht. Als Füllmittel mit Schutzwirkung sowie als orthodontischer Zement zur Erzeugung einer abdichtenden Bindung mit dem Zahn wurden Klebemittel auf der Basis von α -Cyanoacrylaten entwickelt, diese Mittel sind jedoch dafür bekannt, daß sie in der Mundkavität sowie bei der Handhabung nicht dauerhaft sind. Ein Dentalzement und Füllmittel, das eine Trialkylborverbindung als Polymerisationsinitiatorbestandteil enthält, ist aus der JP-PS 14 318/1967 und 29 195/1970 bekannt.

Dieses Mittel geht eine feste Bindung mit dem Zahnbein ein, seine Bindung an den Zahnschmelz ist jedoch unzureichend. Da das eingesetzte Harz hauptsächlich auf Methylmethacrylat basiert, ist dieses Produkt für Zahnfüllzwecke nicht vollständig zufriedenstellend. Ferner ist eine Methode bekannt, bei deren Durchführung eine Vinylverbindung eingesetzt wird, die eine zweiwertige Phosphorsäure

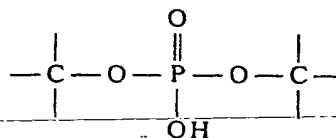


enthält, wobei durch diese Methode eine Bindung mit dem Calcium der Zähne bewirkt werden soll (vgl. die JP-OS 44 152/1976 sowie »Journal of Dental Research« 35, 846). Die geringe Bindefestigkeit macht jedoch das Produkt für die meisten praktischen Zwecke nicht geeignet. Die US-PS 38 82 600 vermittelt die Lehre, daß die Zugabe einer kleinen Menge eines additionspolymerisierbaren Phosphorylmonofluorids zu einer Zahnzementmasse eine verbesserte Bindung zwischen dem Zahn und der Masse zur Folge hat. Dieses Produkt scheint jedoch infolge einer Einwirkung auf die Pulpa infolge der P-F-Bindung in dem Produkt nicht sicher zu sein.

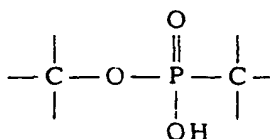
Die Erfindung hat sich daher die Aufgabe gestellt, ein Klebemittel für Zähne und Zahnmaterialien zu schaffen, das eine ausreichende Härte, Druckfestigkeit und günstige Wasserabsorptionseigenschaften aufweist und eine feste und lange andauernde Bindung zwischen dem harten Gewebe des menschlichen Körpers einschließlich der Knochen und des Zahnbeins wie des Zahnschmelzes ergibt, auch als Füllmasse für Zähne geeignet ist und sich insbesondere zum Verbinden von Zahnfüllmaterial mit den Zähnen eignet und darüber hinaus gegenüber Menschen nicht toxisch ist.

Diese Aufgabe wird durch die Erfindung gemäß dem Patentanspruch gelöst.

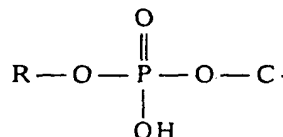
Die Phosphor- oder Phosphonsäureesterverbindung, die wenigstens eine polymerisierbare funktionelle Gruppe sowie eine Verknüpfung der Formel



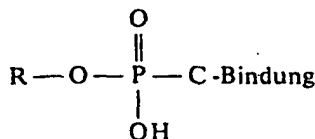
oder



enthält, ist vorzugsweise eine Verbindung, die wenigstens eine

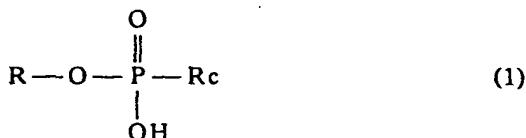


oder



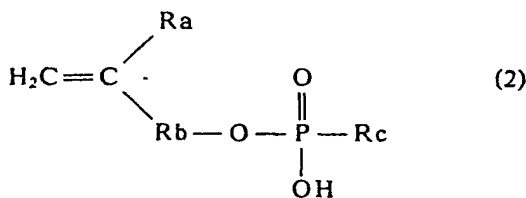
enthält (worin R ein organischer Rest ist, der wenigstens eine polymerisierbare funktionelle Gruppe enthält). Insbesondere handelt es sich bei der Verbindung vorzugsweise um Verbindungen, wie sie durch die folgenden Formeln (1) bis (7) wiedergegeben werden.

(A) Die Verbindung kann daher eine Verbindung der allgemeinen Formel



sein, worin R ein organischer Rest ist, der wenigstens eine polymerisierbare funktionelle Gruppe enthält, Rc bedeutet X oder OX, wobei X entweder ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter aliphatischer, alicyclischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest ist, der 1 bis 30 Kohlenstoffatome enthält und gegebenenfalls durch Hydroxyl, Halogen, Amino oder Carboxyl substituiert sein kann, oder wobei X der Rest einer Polyäther-, Polyester- oder Polyurethanverbindung ist.

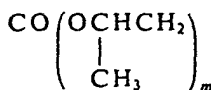
Als Unterklasse von Verbindungen der Klasse der Phosphor- oder Phosphonsäureesterverbindungen der Formel (1) seien Verbindungen der folgenden Formel (2) erwähnt,



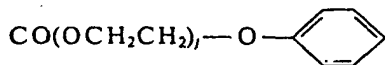
worin

Ra für Wasserstoff oder Methyl steht und

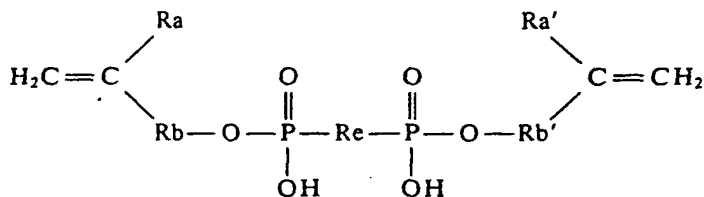
Rb COOY, OCOY, OY, Y, CO(OCH₂CH₂)_m, wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist,



wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, oder

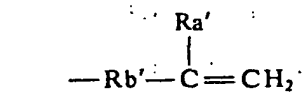


wobei l eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, und Y ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter aliphatischer, aromatischer oder alicyclischer Kohlenwasserstoffrest ist, der 1 bis 30 Kohlenstoffatome enthält, wobei der Kohlenwasserstoffrest gegeben-

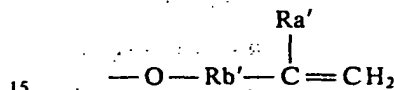


nenfalls durch Hydroxyl, Alkoxy oder Halogen substituiert sein kann, bedeutet, und Rc die vorstehend angegebene Bedeutung besitzt.

5 Diese besondere Unterklasse von Verbindungen umfaßt solche Verbindungen, in denen Rc entweder

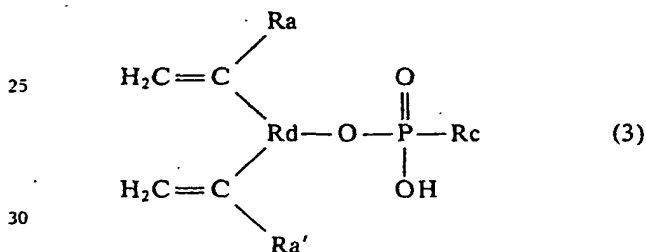


oder

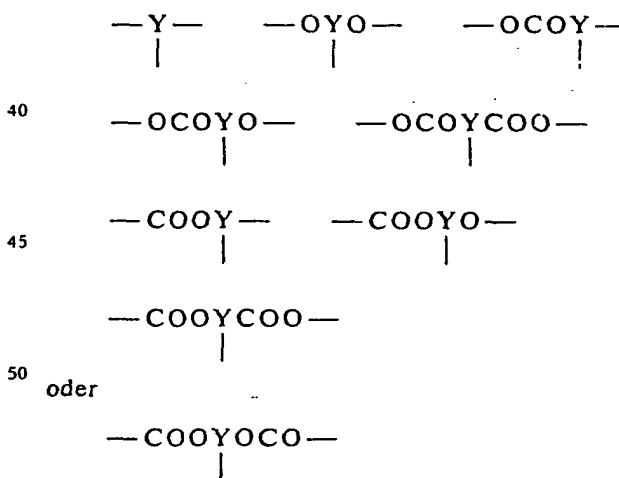


bedeutet, wobei Ra' und Rb' die gleichen Bedeutungen wie Ra bzw. Rb besitzen.

(B) Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel (3) sein.



worin Ra und Rc die vorstehend angegebenen Bedeutungen besitzen, Ra' die gleiche Bedeutung wie Ra hat, Rd



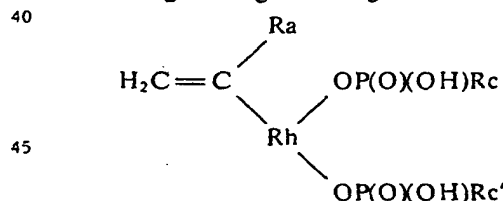
oder

55 ist und wobei Y die vorstehend angegebene Bedeutung besitzt.

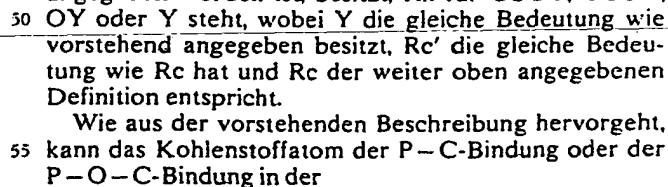
(C) Die erfindungsgemäße Verbindung kann eine Verbindung einer der folgenden allgemeinen Formeln (4), (5) und (6) sein.


$$\begin{array}{c}
 \text{HO}-\text{P}=\text{O} \\
 | \\
 \text{O} \quad \text{Ra}'' \\
 | \quad | \\
 \text{Rb}''-\text{C}=\text{CH}_2 \\
 | \quad | \\
 \text{Rb}'''-\text{C}=\text{CH}_2 \\
 | \quad | \\
 \text{O} \quad \text{Ra}'''
 \end{array}$$


(D) Die erfindungsgemäße Erfindung kann eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel (7) sein.



und R_g ist


$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{O}-\text{P}-\text{C}- \\ | \\ \text{OH} \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C-Bindung} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$$

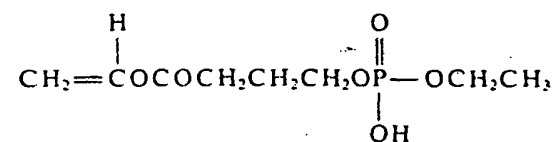
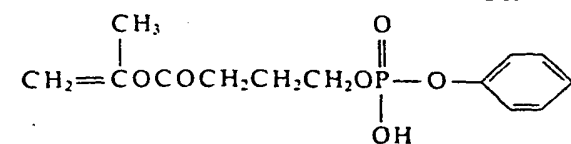
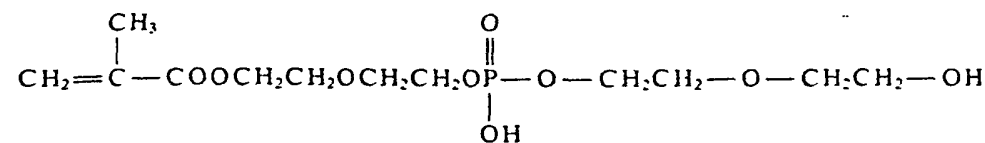
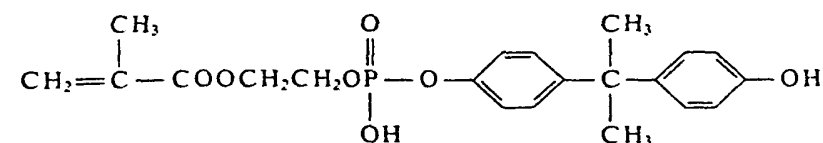
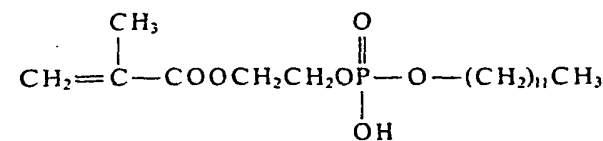
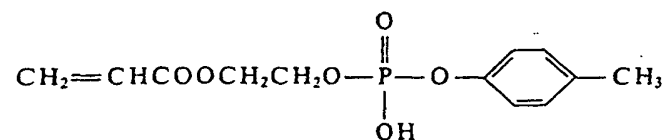
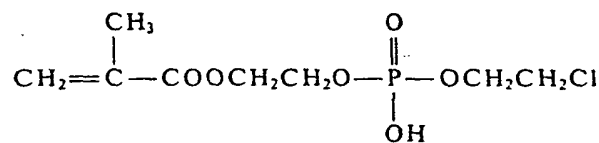
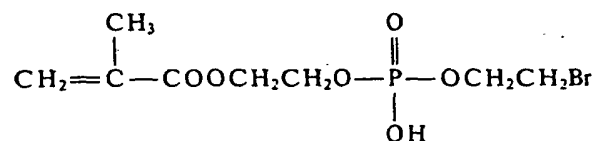
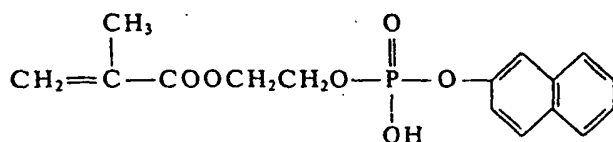
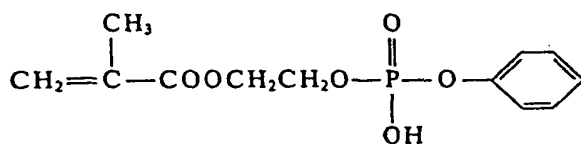
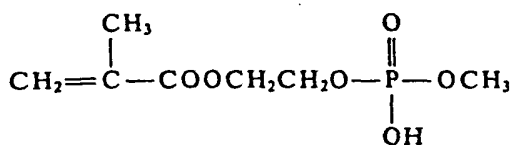
gegebenenfalls für die erfindungsgemäßen Zwecke

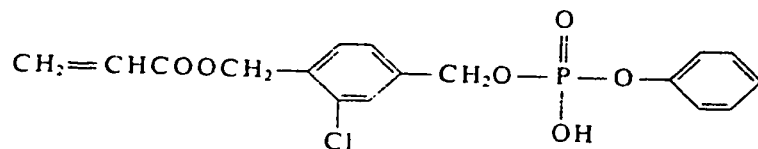
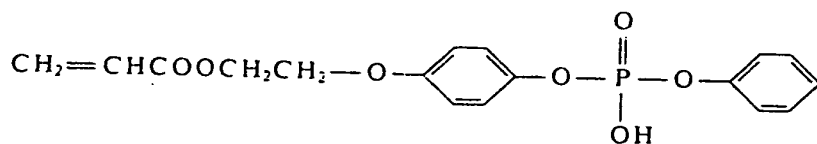
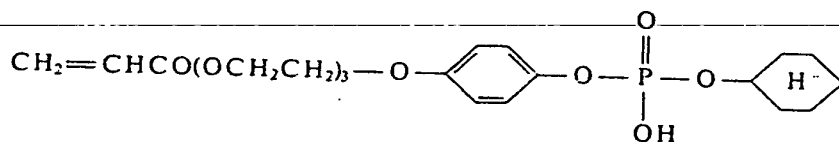
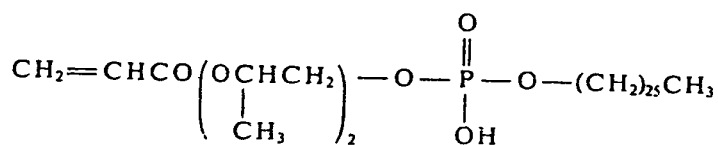
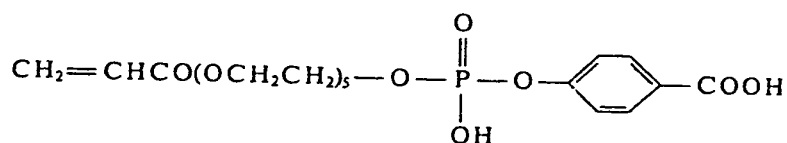
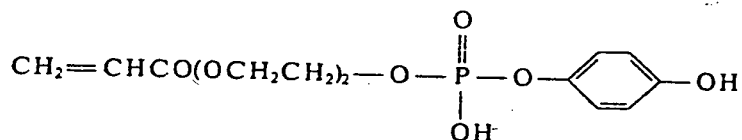
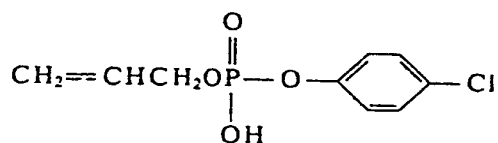
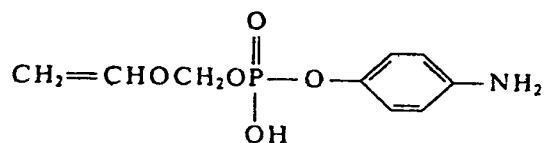
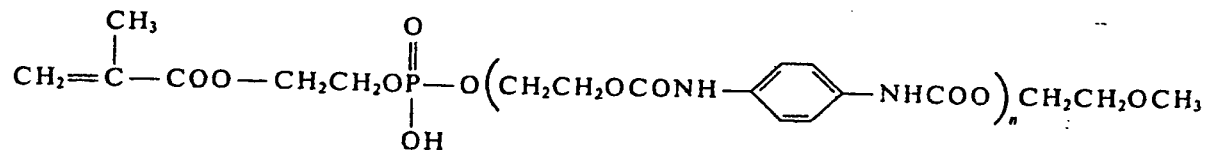
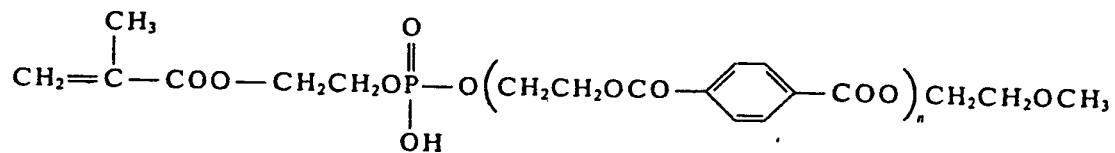
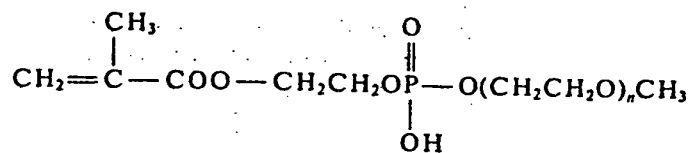
einen Ring bilden.

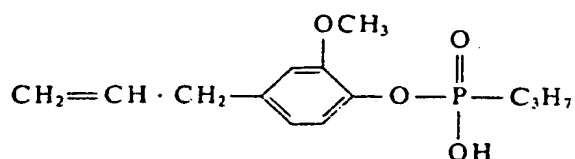
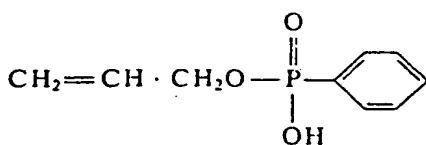
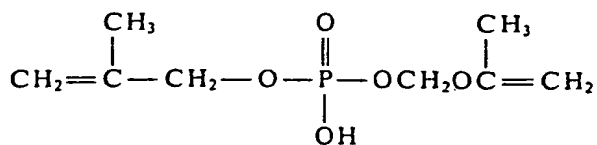
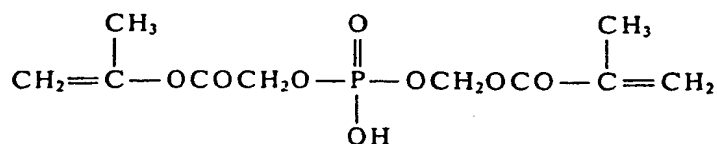
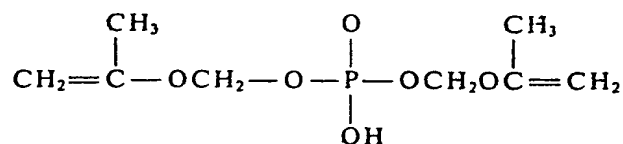
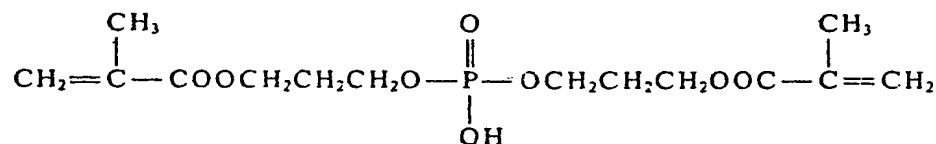
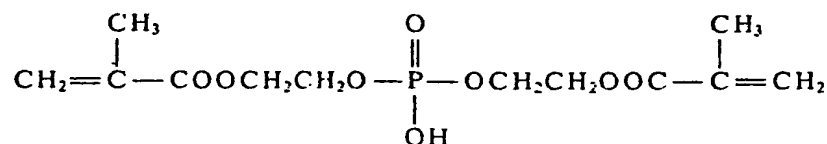
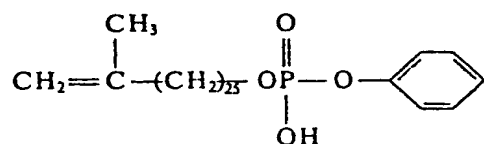
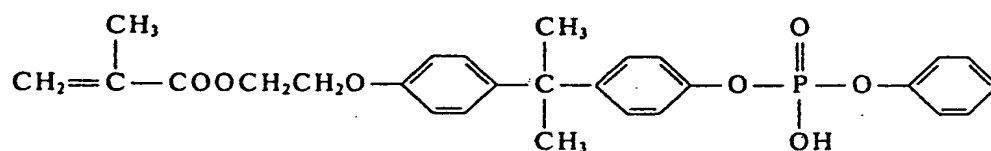
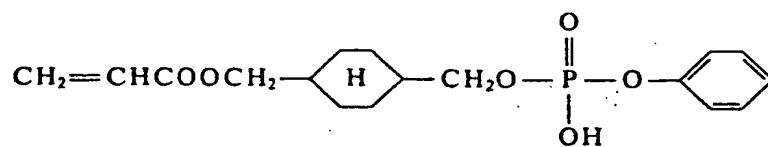
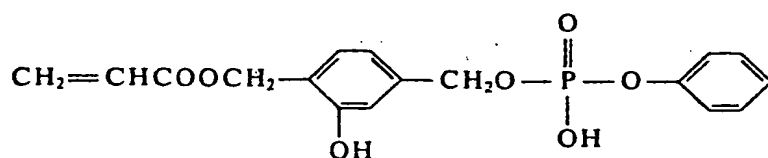
Nachfolgend werden Phosphor- oder Phosphonsäureesterverbindungen als Beispiele angeführt, die zur

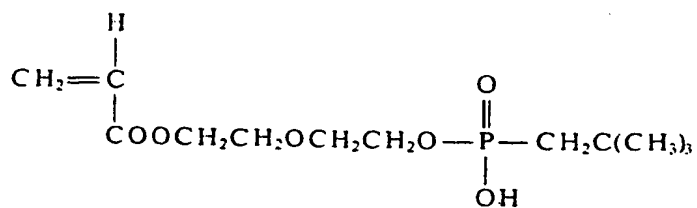
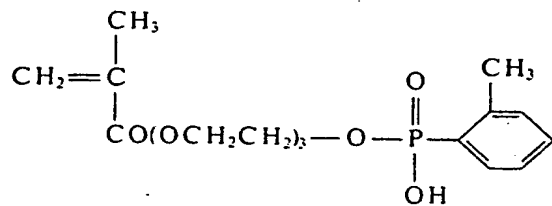
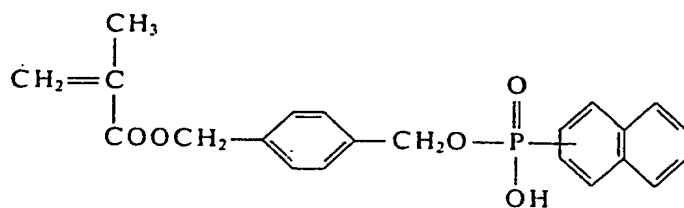
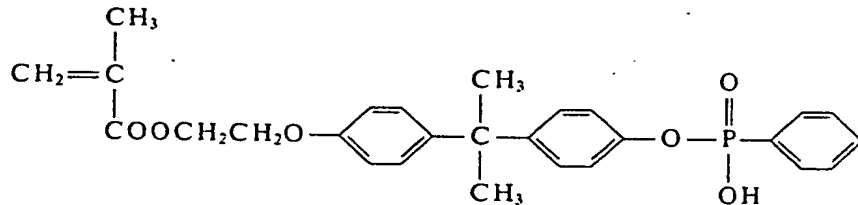
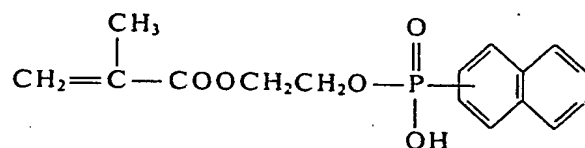
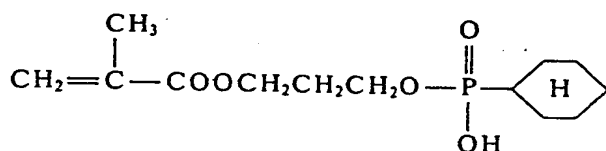
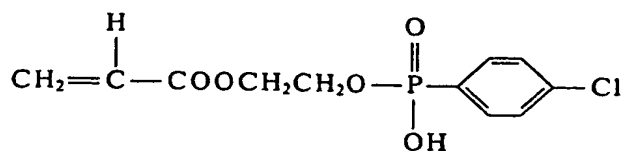
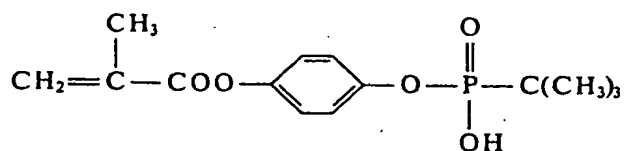
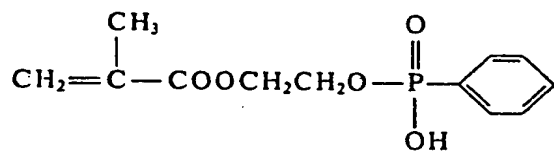
Durchführung der Erfindung geeignet sind.

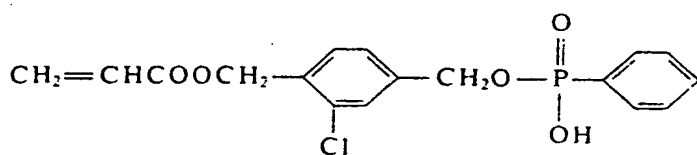
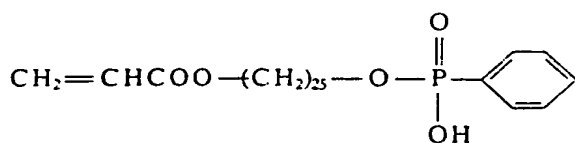
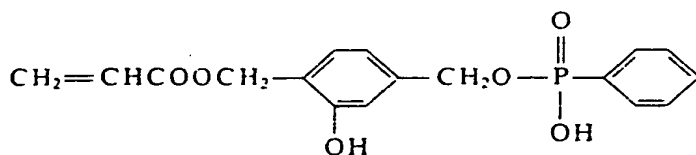
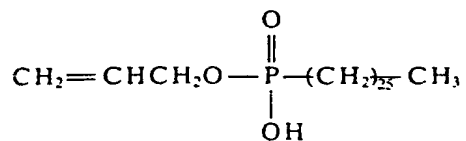
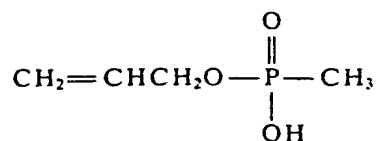
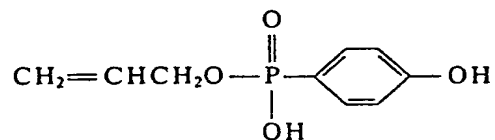
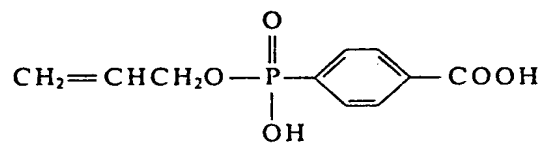
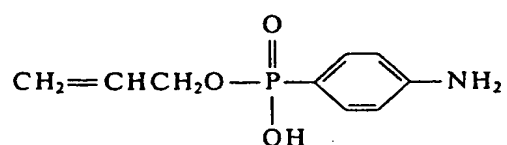
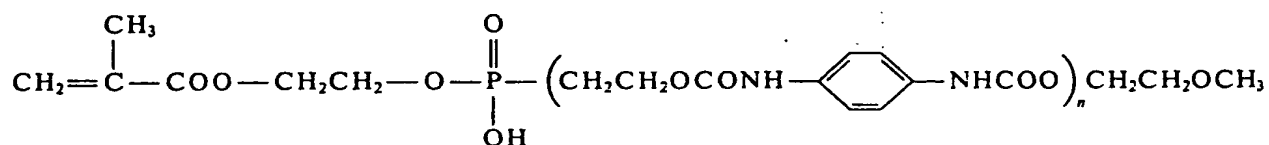
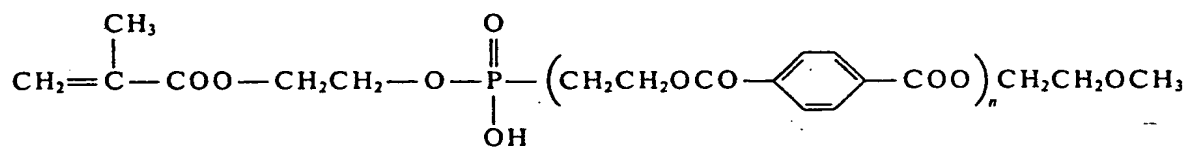
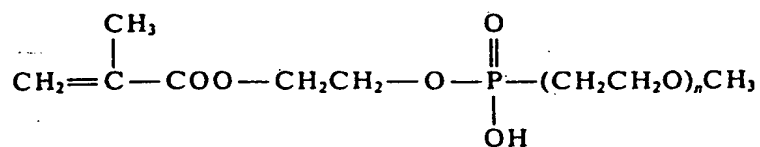
Von den Verbindungen der Formel (2) seien folgende erwähnt:

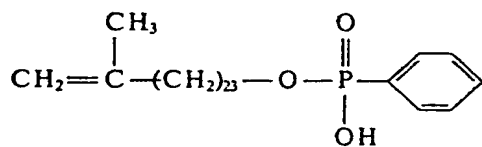
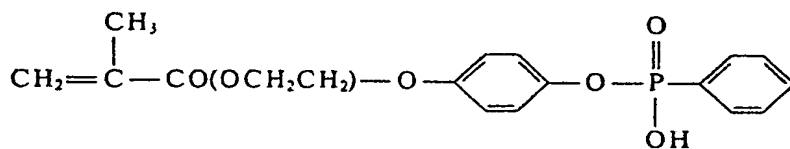
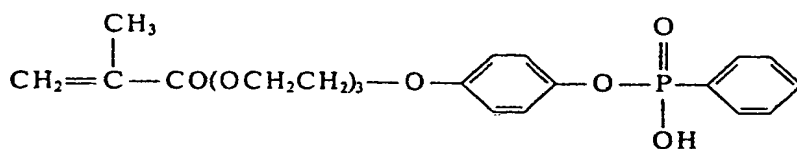
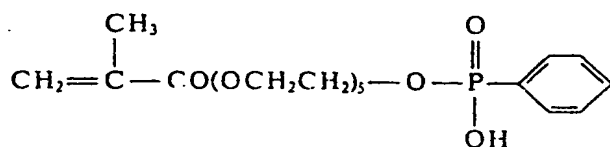
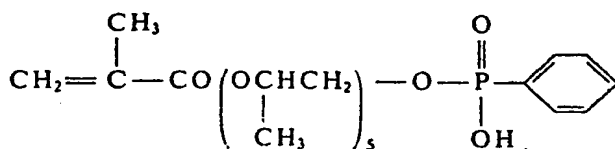
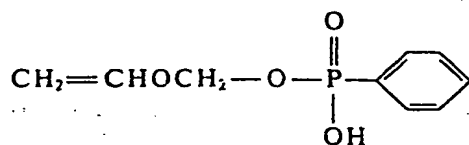
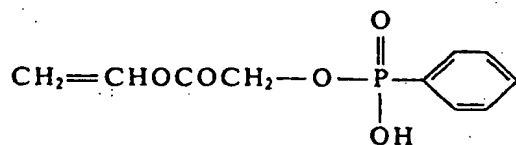
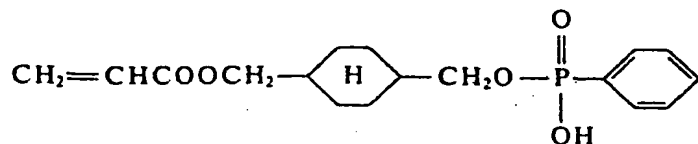




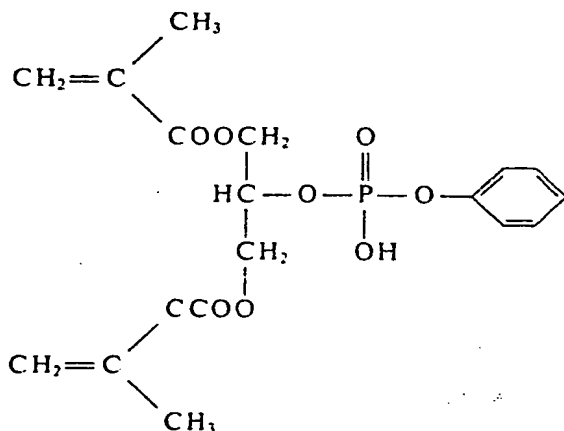




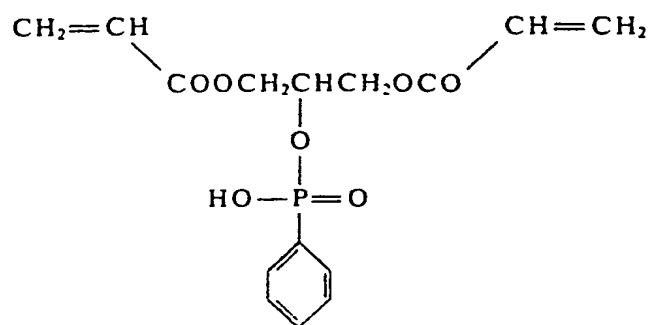
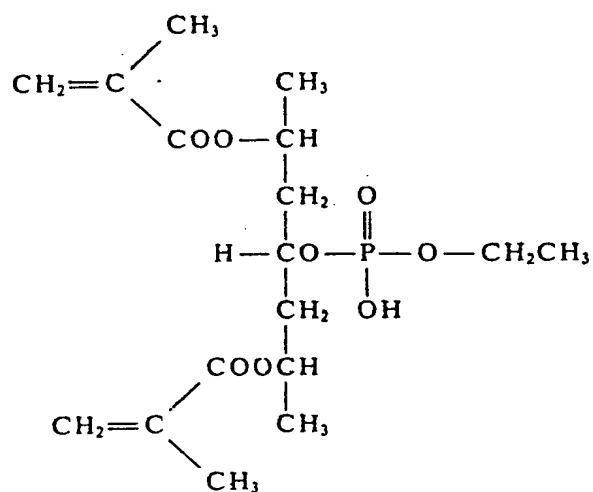
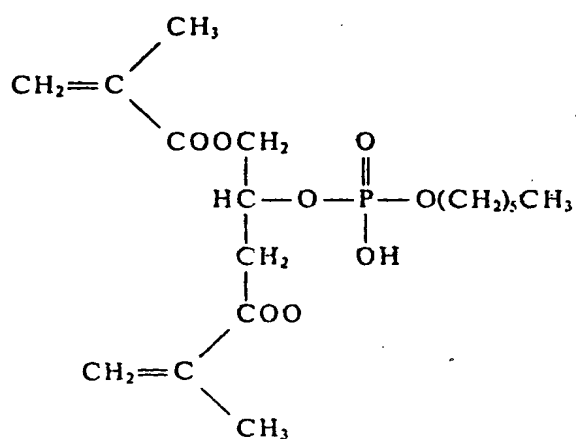
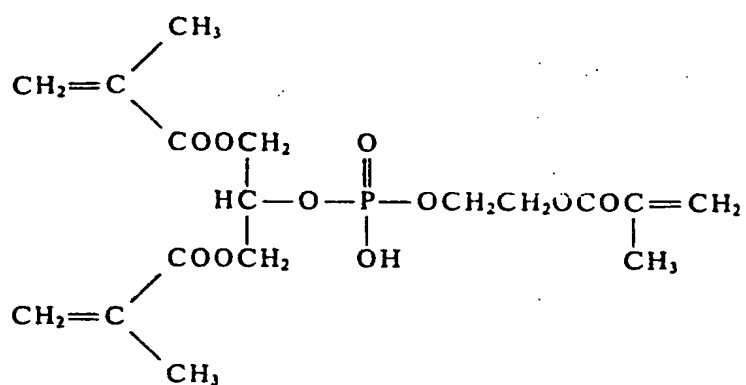


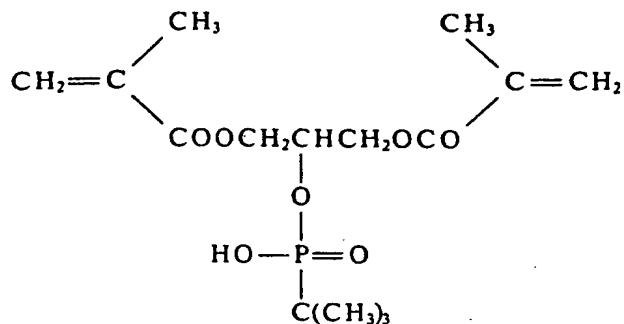


Von den Verbindungen der Formel (3) seien folgende erwähnt:

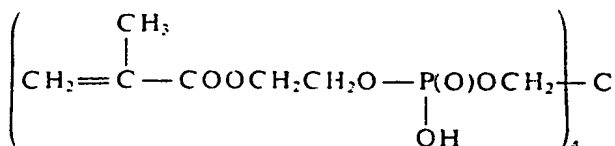
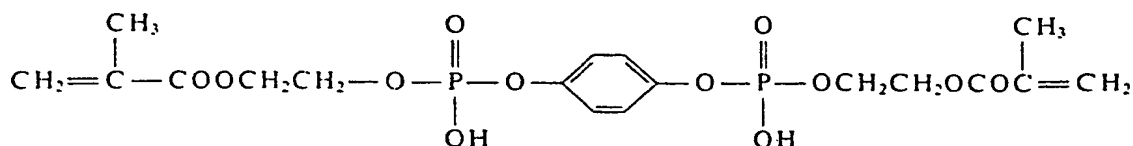
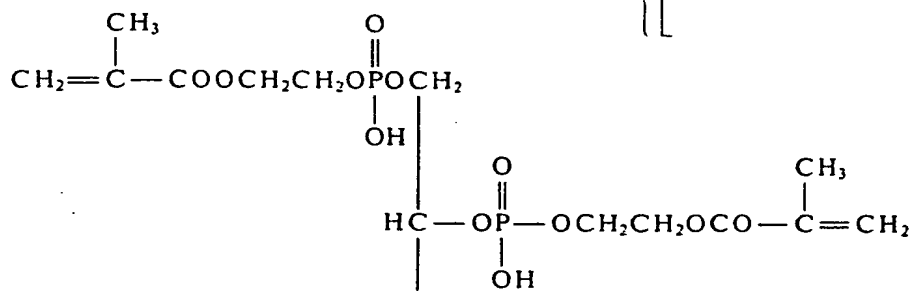
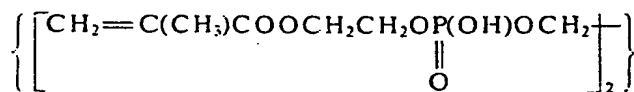
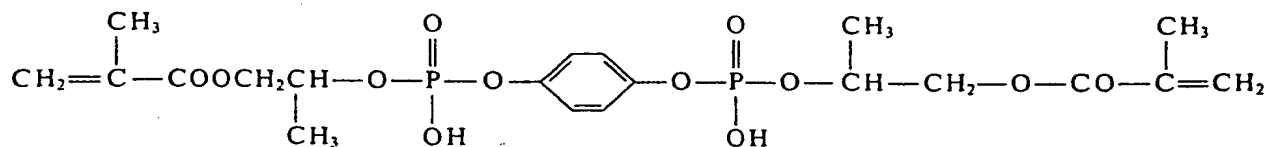
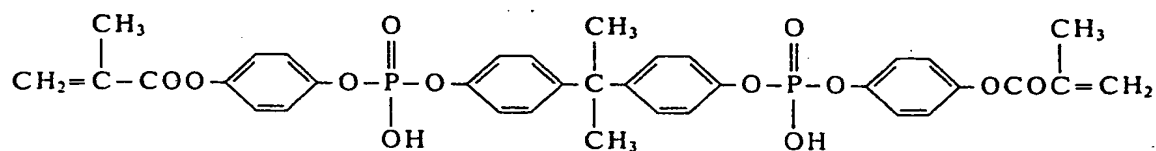
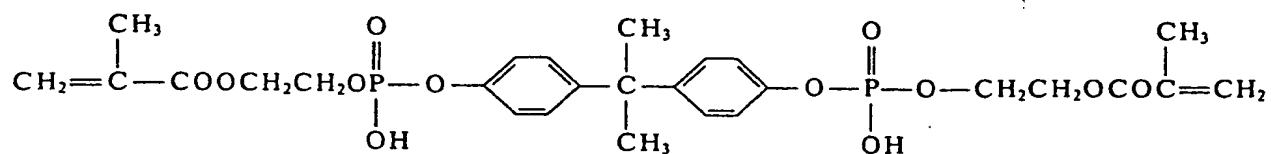


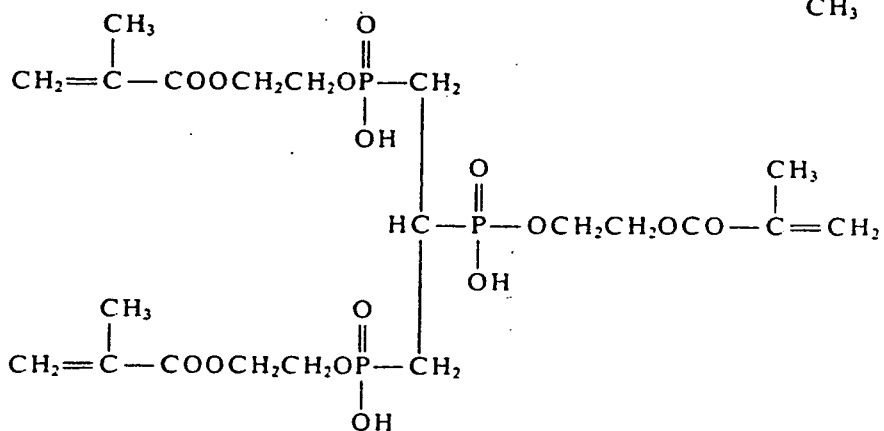
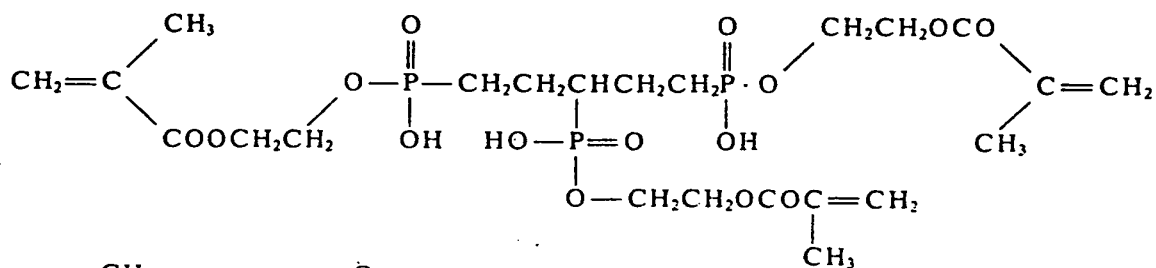
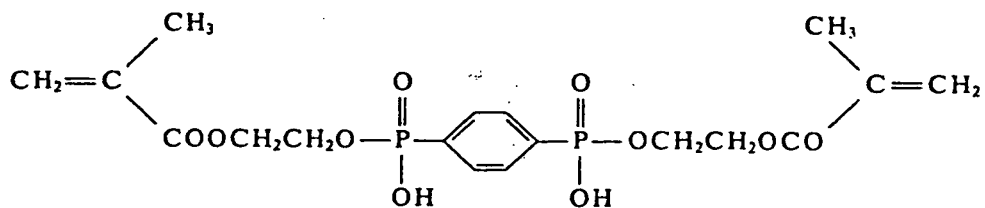
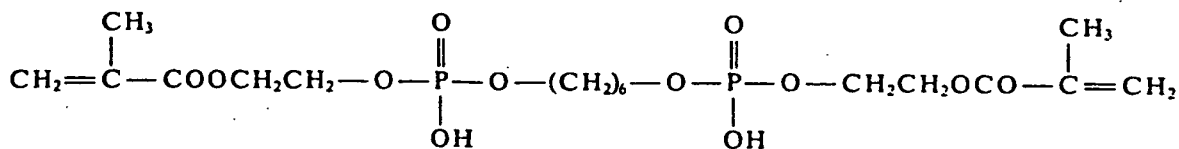
19



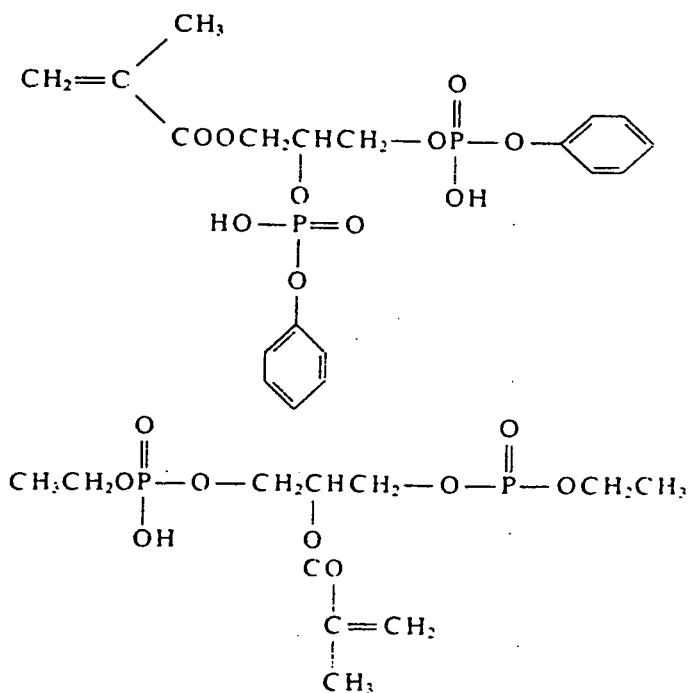


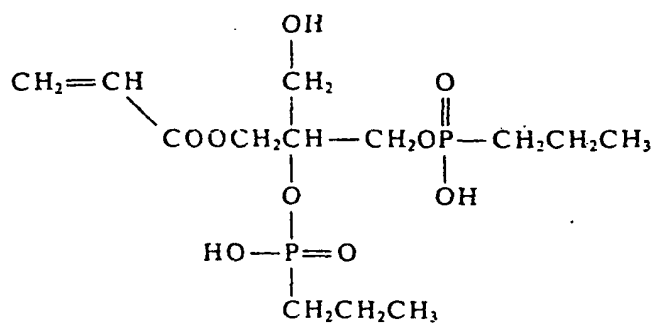
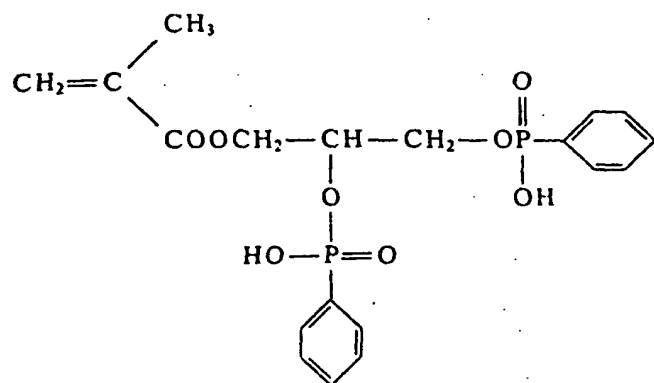
Von den Verbindungen der Formeln (4), (5) oder (6) seien folgende erwähnt:



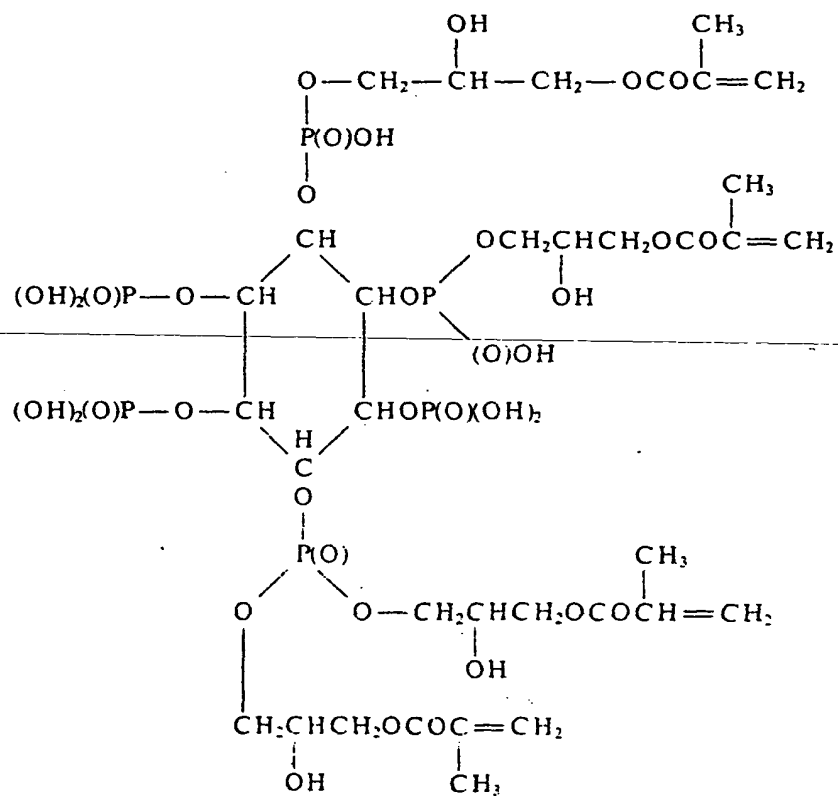


Von den Verbindungen der Formel (7) seien folgende erwähnt:

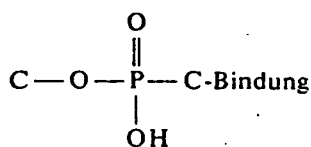




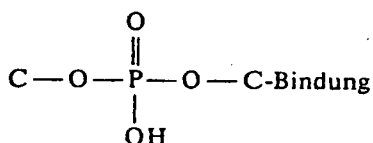
Ferner kann man das Reaktionsprodukt aus Phytinsäure und Glycidylmethacrylat der folgenden Formel verwenden:



Von den vorstehend angegebenen Verbindungen sind Phosphorsäureesterverbindungen, welche die

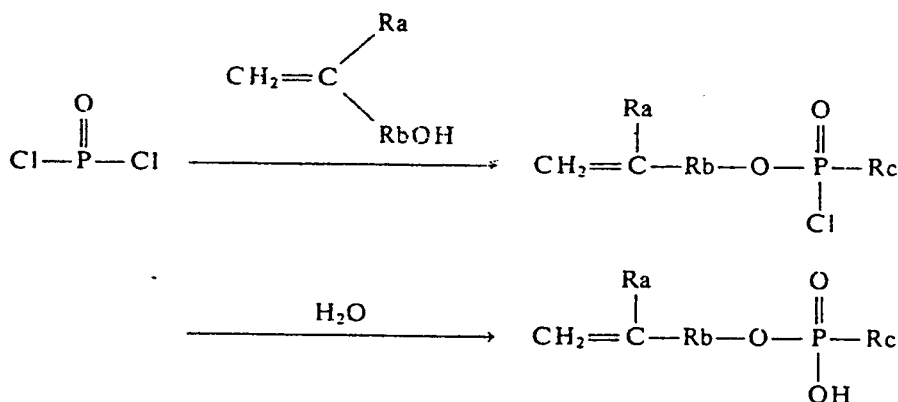


enthalten, gegenüber einer Hydrolyse beständiger und zeigen eine bessere Bindefestigkeit unter feuchten Bedingungen, so daß sie geeigneter sind als die Phosphorsäureesterverbindungen, welche eine



enthalten.

Von den Verbindungen der Formel (2) sind die Verbindungen, in denen X ein alicyclischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest ist, den Verbindungen bezüglich der Bindefestigkeit überlegen, in denen X ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest ist.



Bei ihrem Einsatz können die Phosphorsäureester- oder Phosphonsäureesterverbindung polymerisiert und gehärtet werden. Wahlweise kann man zuvor eine Polymerisation durchführen und nach dem Vermischen mit einer anderen monomeren Komponente die Härtung zum Zeitpunkt des Einsatzes durchführen. Als weitere Alternative kommt eine vorherige Polymerisation in Frage, worauf das erhaltene Polymere in einem Medium aufgelöst oder dispergiert und dann als Klebemittel für Zähne oder Zahnmaterialien eingesetzt wird.

Von den vorstehend erwähnten Alternativen sowie von anderen Alternativen ist die Methode, die darin besteht, die Phosphorsäure- oder Phosphonsäureesterverbindung in monomerer Form einzusetzen und sie bei der Verwendung des Klebemittels zu polymerisieren und zu härten, die bequemste Methode zur Erzielung einer festen Klebebindung. In derartigen Fällen kann zwar die Phosphorsäure- oder Phosphonsäureesterverbindung allein polymerisiert werden, normalerweise erfolgt jedoch eine Copolymerisation mit einem anderen Monomeren, das in dem Klebemittel einsetzbar ist. Daher fallen erfindungsgemäß die unter dem Begriff »Polymeres« auch die Copolymeren mit anderen Monomeren. Die polymerisierbaren Monomeren, die

Es ist ferner darauf hinzuweisen, daß die Phosphorsäure- oder Phosphonsäureesterverbindungen, die zwei oder mehr polymerisierbare funktionelle Gruppen enthalten, d. h. die Verbindungen der Formeln (2), (4), (5) und (6), stabiler sind als die Phosphorsäure- oder Phosphonsäureesterverbindungen, die nur eine polymerisierbare funktionelle Gruppe aufweisen, und zwar infolge der Tatsache, daß sogar dann, wenn eine der P-O-C-Bindungen hydrolysiert wird, die andere P-O-C-Bindung intakt und aktiv bleiben kann.

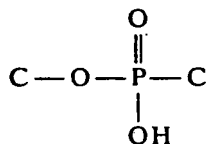
Diese Phosphorsäure- oder Phosphonsäureesterverbindungen sind vorzugsweise im Hinblick auf die Bindeaffinität zu dem harten Gewebe des menschlichen Körpers saure Verbindungen. Um jedoch eine Reizwirkung auf das Gewebe zu unterdrücken, können die sauren Protonen in derartigen Verbindungen teilweise (zu 10 bis 90 Mol-%) in Form von Salzen ersetzt sein. Als Elemente oder Verbindungen, die derartige Salzen bilden können, seien Alkalimetalle, wie Natrium und Kalium, Erdalkalimetalle, wie Magnesium und Calcium, Übergangselemente, Ammonium, Amine etc. erwähnt.

Diese Verbindungen der Formel (2) können normalerweise nach der folgenden Reaktionsmethode hergestellt werden. Die anderen Verbindungen lassen sich nach einer ähnlichen Methode herstellen.

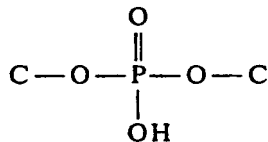
auf diese Weise eingesetzt werden können, können beliebige polymerisierbare Monomere sein, die keine nachteiligen Wirkungen auf Menschen ausüben, wie beispielsweise Methylacrylat, Äthylacrylat, Hydroxyäthylacrylat, Äthylenglycoldiacrylat, Di-, Tri- oder Tetraäthylenglycoldiacrylat, Bisphenol-A-diacrylat, 2,2'-Bis(acryloxyäthoxyphenyl)propan, 2,2'-Bis(γ-acryloxy-β-hydroxypropoxyphenyl)propan, N,N-Dimethylaminoäthylacrylat, Glycidylacrylat, sowie alle entsprechenden Methacrylate, Styrol, Vinylacetat etc. Es ist ferner möglich, Monomere zu verwenden, die Gruppen enthalten, welche eine Ringöffnungspolymerisation bei geringer Schrumpfung einzugehen vermögen, wie beispielsweise Epoxymonomere, Spiroorthoester, Bicycliclactone ec. Es gibt auch Fälle, in denen zur Vermeidung einer Schrumpfung beim Härten gleichzeitig Polymethylmethacrylat, Polyäthylmethacrylat, Polystyrol, ungesättigte Polyesterharze, Epoxyacrylatharze mit hohem Molekulargewicht etc. verwendet werden.

Eine ausgezeichnete Bindungsaffinität zu dem harten Gewebe des menschlichen Körpers wird dann erzielt, wenn in der Masse die vorstehend erwähnte Phosphorsäure- oder Phosphonsäureesterverbindung und/oder ein Polymeres einer derartigen Verbindung in einer Menge von nicht weniger als 0.1 Gew.-% oder darüber,

als Phosphor der Form



oder



enthalten ist.

Das Härtungsmittel, das für die erfindungsgemäßen Zwecke verwendet werden kann, kann aus jedem Mittel bestehen, welches eine Härtungsreaktion bei Zimmertemperatur in wenigen Minuten zu bewirken vermag. Beispielsweise seien Amin/Peroxid-, p-Toluolsulfinsäure/Peroxid-, Trialkylbor/Peroxid- sowie Amin/Salze von Sulfinsäure/Peroxid-Systeme sowie UV-Sensibilisierungsmittel erwähnt. Im Falle der vorstehend beschriebenen Katalysatorsysteme kann das Amin beispielsweise aus Dimethyl-p-toluidin oder N,N-Di-äthanol-p-toluidin bestehen, während es sich bei dem Peroxid um beispielsweise Benzoylperoxid handeln kann. Das Salz der Sulfinsäure kann beispielsweise aus Natriumbenzolsulfonat, Natriumtoluolsulfonat, Natriumdodecylbenzolsulfonat oder Ammoniumtoluolsulfonat bestehen. Das UV-Sensibilisierungsmittel kann aus Benzoinmethyläther, Isopropoxybenzoin, p-Benzoylbenzylbromid, Benzoinphenyläther oder Benzoinisobutyläther bestehen. Die Verwendung eines Härtungssystems aus einem Peroxid, Amin und Sulfonat ist insofern besonders zweckmäßig, als damit eine höhere Naßbindefestigkeit erzielt wird als im Falle der Verwendung eines anderen Härtungssystems. Erforderlichenfalls kann man auch einen Polymerisationsinhibitor einmengen, beispielsweise Hydrochinonmonomethyläther oder 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol, außerdem ein Antioxidationsmittel, einen UV-Absorber, Pigmente etc. Das erfindungsgemäße Klebemittel wird oft in einer solchen Weise verwendet, daß es zum Zeitpunkt der Aufbringung auf das harte Gewebe des menschlichen Körpers polymerisiert und härten gelassen wird. Es härtet schnell, etwa bei Zimmertemperatur oder bei der Körpertemperatur. Daher muß das erfindungsgemäße Klebemittel unter Berücksichtigung der sog. Topfzeit oder Gebrauchsdauer hergestellt werden. Wie im Falle von herkömmlichen Zementen, die für das harte Gewebe des menschlichen Körpers eingesetzt werden, existieren einige Fälle, in denen das erfindungsgemäße Klebemittel an die Ärzte oder Zahnärzte in zwei getrennten Packungen geliefert wird, wobei eine Packung die vorstehend erwähnte Phosphorsäure- oder Phosphonsäureesterverbindung enthält.

In derartigen Fällen wird der Inhalt einer Packung mit dem Inhalt der anderen Packung oder der anderen Packungen zur Erzeugung einer gehärteten Masse vermischt. In anderen Fällen kann man den Inhalt einer Packung mit UV-Strahlen oder anderen Strahlen zur Erzeugung einer gehärteten Masse bestrahlen.

Wird das erfindungsgemäße Klebemittel in Mischung mit einem Füllmittel verwendet, dann kann man die Bindeaffinität des Zements zu dem harten Gewebe des

menschlichen Körpers verbessern. Wahlweise kann der Klebezement auf die exponierte Oberfläche eines Zahnes oder eines Knochens aufgeschichtet werden, worauf ein bekannter Zement oder ein bekanntes Ersatzmittel aufgebracht wird. In diesem Falle wird die Haftung des Zements oder des Ersatzmittels an das harte Gewebe verbessert. Das erfindungsgemäße Klebemittel kann auch als Klebemittel für Einlagen und Kronen infolge seiner guten Affinität zu Metallen verwendet werden. Daher ist unter dem Begriff »Klebemittel« oder »Zement« auch ein Zahnzement oder -klebemittel zu verstehen, welcher bzw. welches ein Zahnfüllmaterial, Einlagen oder Kronen mit dem Zahn zu verbinden vermag, ferner ein Zahnfüllmittel, ein Zahnersatzmittel, ein Zahnzement, ein Knochenzement zur Fixierung von künstlichen Gelenken. Klebemittel für die Behandlung von komplizierten Knochenbrüchen etc. Die nachfolgende Beschreibung bezieht sich auf eine Ausführungsform der Erfindung, bei der vorzugsweise das erfindungsgemäße Klebemittel als Zement für eine Zahnfüllmasse oder als Zement zwischen dem Zahn und dem Füllstoff eingesetzt wird. Bei derartigen Verwendungszwecken hat die Verwendung der Phosphorsäure- oder Phosphonsäureesterverbindung eines Polymeren davon gemäß vorliegender Erfindung in Mischung mit einem bekannten Zement eine wesentlich verbesserte Bindung zu dem harten Gewebe des menschlichen Körpers zur Folge, ohne daß dabei irgendeine Modifizierung herkömmlicher Methoden notwendig ist.

Wird der erfindungsgemäße Zement als Füllmasse verwendet, dann besteht die Masse zweckmäßigerweise aus der vorstehend erwähnten Phosphorsäure- oder Phosphonsäureesterverbindung, einem polymerisierbaren Monomeren, einem Füllmittel und einem Erhärtungsmittel. Eine derartige Masse wird dann polymerisiert, nachdem sie in die Kavität des Zahnes eingefüllt worden ist. Bei der Polymerisation bewirkt die Phosphorsäure- oder Phosphonsäureesterverbindung eine intensive Bindewirkung, wodurch eine feste Haftung zwischen dem Zahn und der Füllmasse erzeugt wird, ohne daß dabei ein Fremdklebemittel verwendet werden muß. Die Masse enthält vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-% der Phosphorsäure- oder Phosphonsäureesterverbindung bezogen auf das polymerisierbare Monomere. Es J keine ausreichende Bindewirkung erzielt, wenn die Menge geringer ist, während eine größere Menge der Phosphorsäure- oder Phosphonsäureesterverbindung zu einer Herabsetzung der Härte neigt. Die polymerisierbaren Monomeren, die zusammen mit der vorstehend erwähnten Phosphorsäure- oder Phosphonsäureesterverbindung eingesetzt werden können, sind die Monomeren, wie sie normalerweise verwendet werden, beispielsweise Bisphenol-A-diglycidylmethacrylat gemäß der US-PS 30 66 122, Bisphenol-A-dimethacrylat, 2,2-Bis(4-methacryloxyäthoxyphenyl)propan, 2,2-Bis(4-methacryloxypropoxyphenyl)propan, Xylylenglycoldimethacrylat, polyfunktionelle Methacrylatester, beispielsweise Neopentylglycoldimethacrylat, Äthylenglycoldimethacrylat, Triäthylenglycoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat etc. Normalerweise werden diese Monomeren in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Masse, eingemengt. Das Füllmaterial sowie das Härtungsmittel können jeweils aus herkömmlichen Mitteln ausgewählt werden. Als Füllstoff sind Siliciumdioxidpulver, Aluminiumoxidpulver sowie Quarzpulver in mit einem Silan

behandelter Form sowie einem Teilchendurchmesser von 10 bis 50 μ besonders geeignet.

Wird das erfindungsgemäße Klebemittel als Zement zum Verbinden eines Zahnfüllmaterials mit dem Zahn verwendet, dann wird das Mittel als Grundierung zwischen dem Zahn und der Füllmasse aufgebracht. Diese Aufbringung kann nach einer der folgenden Methoden durchgeführt werden:

Eine der nachfolgend angegebenen Massen wird auf die Grenzfläche zwischen dem Zahn und der Zahnfüllmasse, einer Einlage od. dgl. aufgebracht.

- (1) Eine Masse aus einem organischen Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von nicht mehr als 80°C, in dem die vorstehend erwähnte Phosphorsäure- oder Phosphonsäureesterverbindung aufgelöst ist, wobei die Menge nicht weniger als 5 Gew.-% und vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, beträgt.
- (2) Eine Masse aus einem polymerisierbaren Monomeren, in welches die vorstehend erwähnte Phosphorsäure- oder Phosphonsäureesterverbindung eingemengt ist, wobei die Menge dieser Verbindung nicht weniger als 2 Gew.-% beträgt und vorzugsweise zwischen 5 und 20 Gew.-%, bezogen auf das polymerisierbare Monomere, schwankt.
- (3) Eine Masse aus einem polymerisierbaren Monomeren, einem Härtungsmittel und erforderlichenfalls einem pulverartigen Vinylpolymeren, wobei die vorstehend erwähnte Phosphorsäure- oder Phosphonsäureesterverbindung in das Monomere eingemengt ist und in einer Menge von nicht weniger als 2 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Monomere, vorliegt, und die Menge des Monomeren 30 bis 99 Gew.-% der Masse ausmacht.

Die gewünschte Bindewirkung wird nicht erzielt, wenn die Esterverbindung unterhalb der vorstehend angegebenen Bereiche vorliegt, während ein Überschuß der Verbindung die Wasserfestigkeit der Masse herabsetzt.

Das in der Masse (1) eingesetzte organische Lösungsmittel ist ein niedrigsiedendes Lösungsmittel, das im wesentlichen keine Reizwirkung auf die Zahnpulpa ausübt, wie beispielsweise Äthanol, Äthyläther oder Chloroform. Das in der Masse (2) eingesetzte polymerisierbare Monomere basiert in zweckmäßiger Weise auf einem hydrophilen Acrylsäureester oder Methacrylsäureester, der eine Affinität zu dem feuchten Zahn ausübt. Bevorzugte Beispiele für derartige Ester sind Hydroxyalkylmethacrylate, wie 2-Hydroxyäthylmethacrylat und 3-Hydroxypropylmethacrylat.

Als Monomeres, das in der Masse (3) verwendet wird, seien zur Erzielung einer verbesserten Härte sowie guter Wasserabsorptionseigenschaften aromatische Methacrylatester erwähnt, wie beispielsweise Bisphenol-A-diglycidylmethacrylat sowie Bisphenol-A-dimethacrylat, außerdem kommen die vorstehend erwähnten polyfunktionellen Methacrylatester in Frage.

In dem erfindungsgemäßen Klebemittel wird eine Verbindung verwendet, die polymerisierbare funktionelle Gruppen sowie einwertige Phosphor- oder Phosphonsäureestergruppen enthält. Beim Einsatz eines derartigen Klebemittels wird eine bisher nicht gekannte feste Bindung erzielt. Diese Bindefestigkeit bleibt während einer langen Zeitspanne auch unter feuchten Bedingungen, beispielsweise im Mund oder Körper, aufrechterhalten. Da die Erfindung ohne wesentliche Modifizierungen der bisher in Kliniken und Arztpraxen ausgeübten Methoden zur Erzielung einer festen Bindung mit den harten Geweben des menschlichen Körpers ausgeführt werden kann, läßt sich dieses Mittel ohne Schwierigkeiten einsetzen. Es sei ferner erwähnt, daß die erfindungsgemäß eingesetzte Phosphorsäure- oder Phosphonsäureesterverbindung nur eine vernachlässigbare orale Toxizität und keine ins Gewicht fallende schädliche Wirkung auf die Pulpa ausübt.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

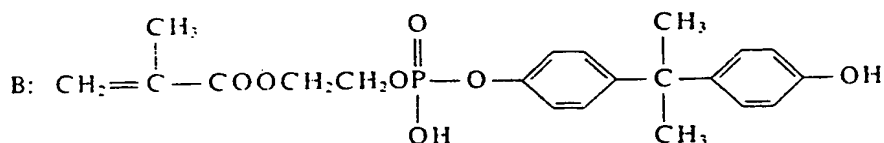
Beispiel 1

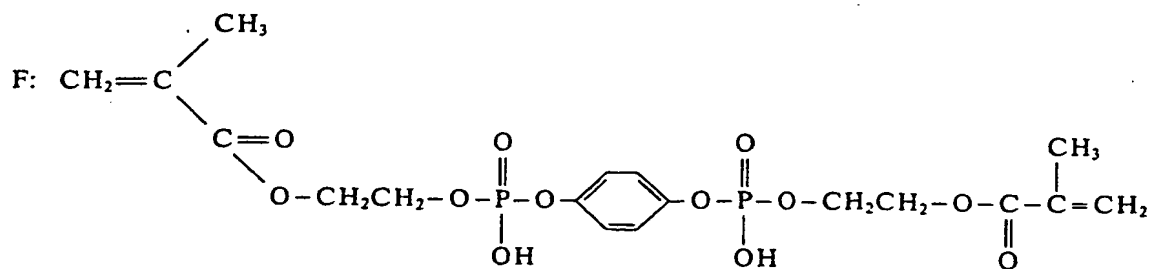
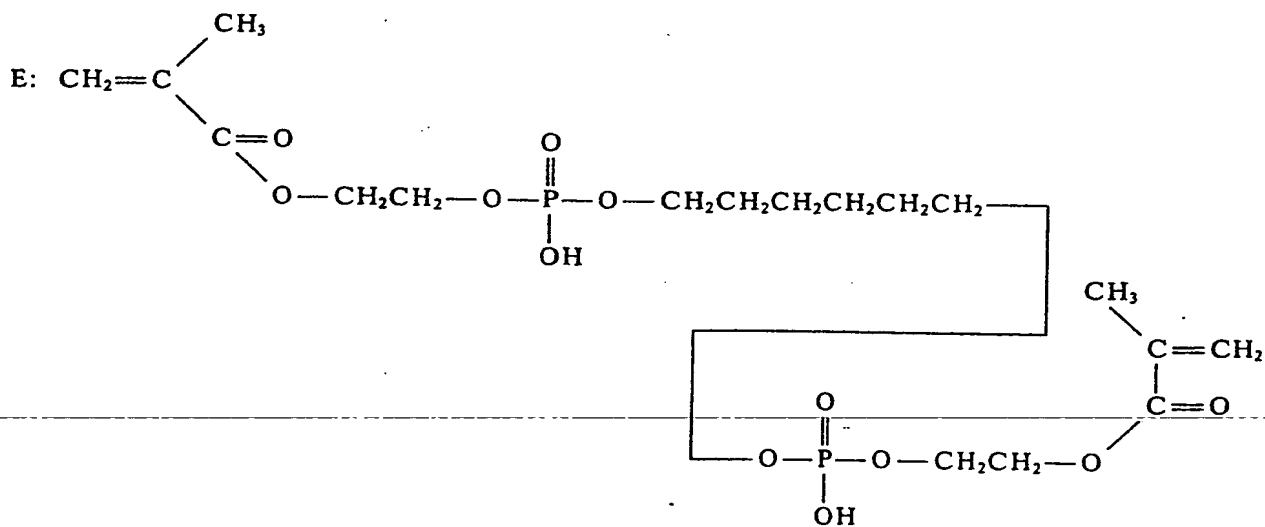
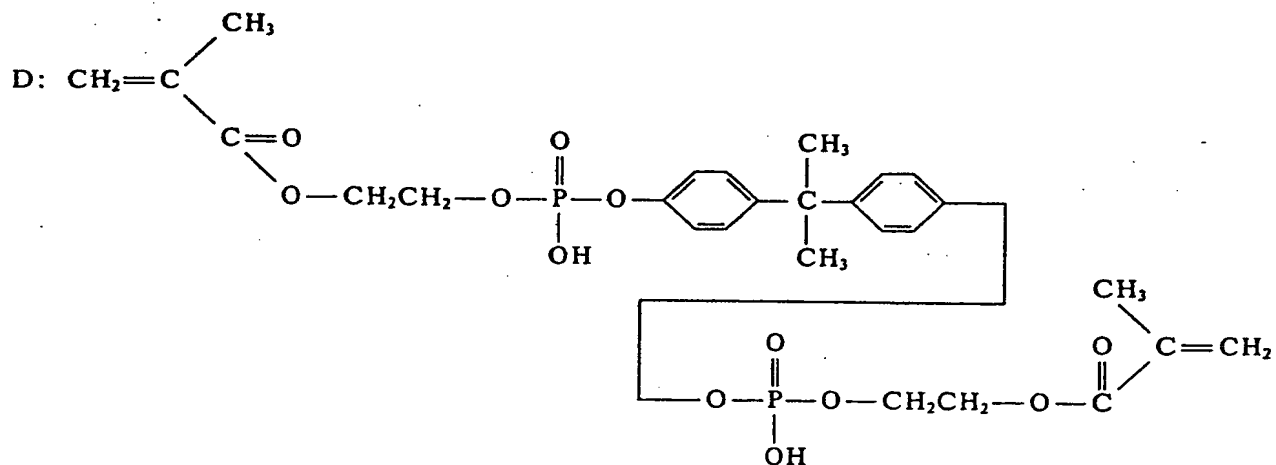
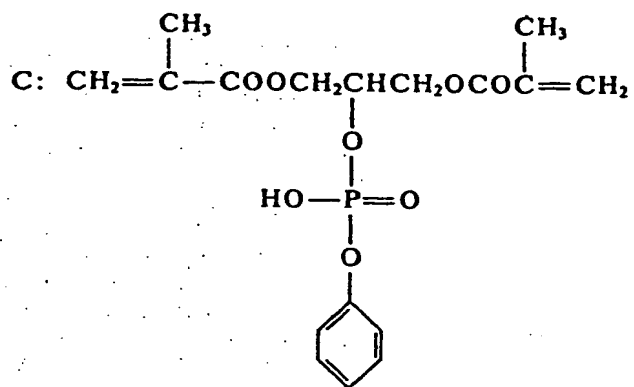
Die nachfolgend angegebenen Harzmassen werden auf ihre Bindefestigkeit an Zahnbein und Zahnschmelz getestet.

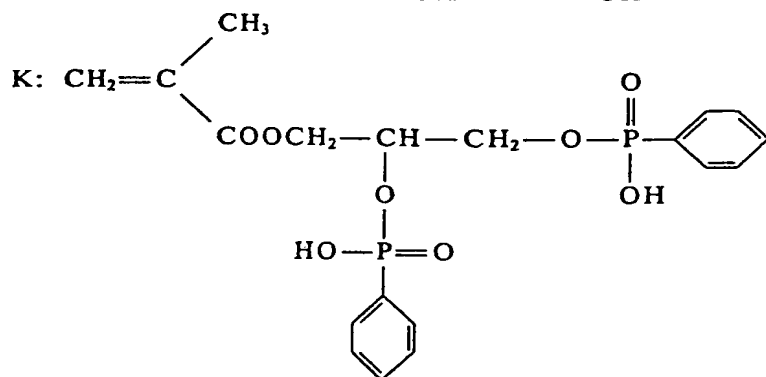
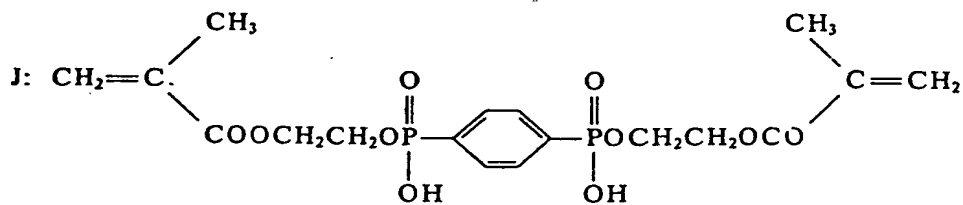
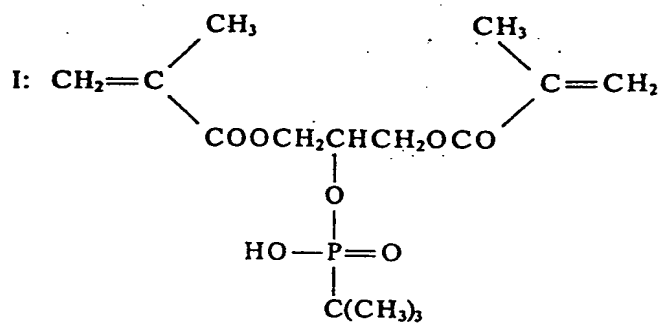
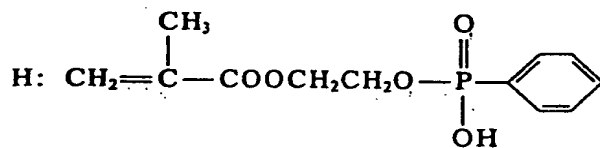
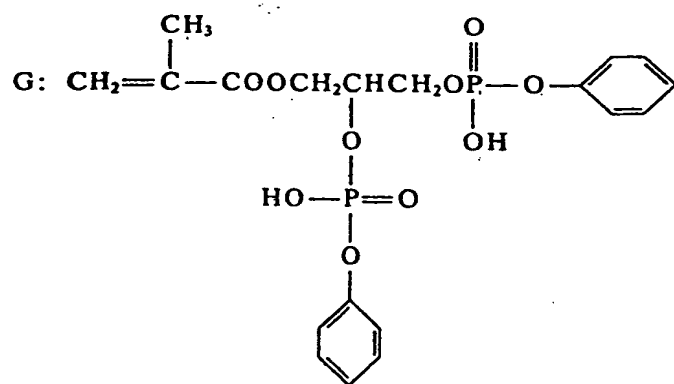
Die Krone eines frischen Schweinezahns oder ein Stab aus frischem Elfenbein wird flach geschliffen und mit einem Schmiergelpapier Nr. 6/0 so lange fertig bearbeitet, bis der Schmelz oder das Zahnbein freiliegen. Dieser Schweinezahn oder der Elfenbeinstab wird in Wasser während einer Zeitspanne von mehr als einem Tag eingetaucht. Unmittelbar vor dem Testen wird die Oberfläche durch Wischen von Feuchtigkeit befreit. Der Schmelz des Schweinezahns wird mit einer 50%igen Phosphorsäure geätzt, mit Wasser gewaschen und durch Abreiben von Feuchtigkeit befreit. Der Schweinezahn sowie der Elfenbeinstab werden mit einer der Testharzmassen überzogen. Ein Acrylharzstab wird auf den Harzüberzug aufgelegt, worauf man den letzteren härten läßt. Anschließend wird das Gefüge in Wasser bei einer Temperatur von 37°C während einer Zeitspanne von 72 Stunden gehalten. Die Proben werden dann auseinandergezogen, um die Bindefestigkeit zu ermitteln. Die durchschnittliche Bindefestigkeit für 8 Proben geht aus der Tabelle 1 hervor.

A: Eine Harzmasse aus einer Mischung aus 50 Gewichtsteilen Polymethylmethacrylat (Molekulargewicht 130 000), 40 Gewichtsteilen Methylmethacrylat, 10 Gewichtsteilen Äthylenglycoldimethacrylat, 2 Gewichtsteilen Benzoylperoxid, 4 Gewichtsteilen Natriump-toluolsulfonat sowie 2 Gewichtsteilen Dimethyl-p-toluidin.

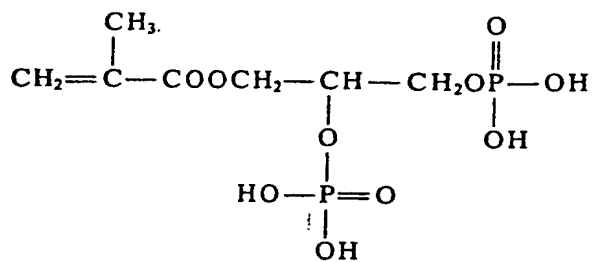
B-N: Eine Mischung aus 100 Gewichtsteilen der Harzmasse A und 10 Gewichtsteilen einer der folgenden Phosphorsäure- oder Phosphonsäureesterverbindungen:



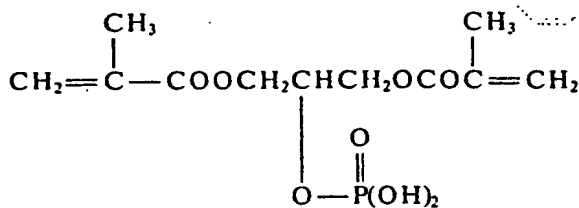




L: (Kontrolle)



M: (Kontrolle)



N: (Kontrolle)

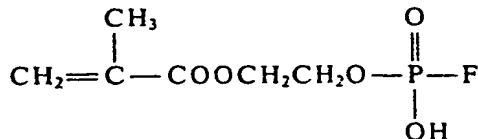


Tabelle 1

Harzmasse	Bindefestigkeit, kg/cm ²	
	zu Zahnbein	zu Zahnschmelz
A	32	63
B	121	107
C	160	109
D	151	...
E	138	...
F	146	...
G	154	96
H	170	115
I	90	112
J	163	110
K	187	89
L	21	114
M	25	92
N	79	104

Aus der Tabelle 1 ist zu ersehen, daß diejenigen Klebemittel, die eine erfindungsgemäße Phosphorsäure- oder Phosphonsäureesterverbindung (B – K) enthalten, dem Klebemittel (A), das keine Phosphorsäure- oder Phosphonsäureesterverbindung enthält, bezüglich der Bindeaffinität überlegen sind. Die Tabelle zeigt ferner, daß im Vergleich zu den Phosphorsäureverbindungen (L – N), die von den erfindungsgemäßen Phosphor- oder Phosphonsäureesterverbindungen bezüglich ihrer chemischen Struktur verschieden sind, zwar kein merklicher Unterschied bezüglich der Bindefestigkeit zu dem Zahnschmelz festzustellen ist, die erfindungsgemäßen Phosphor- oder Phosphonsäureesterzemente jedoch bezüglich der Bindefestigkeit an dem Zahnbein überlegen sind.

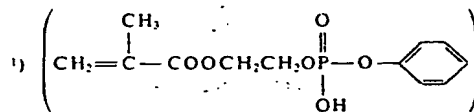
Beispiel 2

Es werden die nachfolgend angegebenen Pulver/Flüssigkeits-Zementsysteme hergestellt, welche Phosphorsäureesterverbindungen enthalten. Es werden Elfenbeinstäbe wie in Beispiel 1 verwendet. Diese Systeme werden auf ihre Bindeaffinität untersucht.

System A

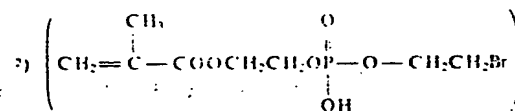
Zwei Gewichtsteile Benzoylperoxid werden zu 98 Gewichtsteilen Polymethylmethacrylatpulver zugegeben, worauf sich ein gründliches Vermischen zur

Herstellung einer pulverförmigen Komponente anschließt. Zu 95 Gewichtsteilen Methylmethacrylat werden 5 Gewichtsteile eines sauren 2-Methacryloxyäthylphenylphosphats ¹⁾ zusammen mit 2,5 Gewichtsteilen p-Toluolsulfinsäure zur Herstellung einer flüssigen Komponente zugegeben.



System B

Zu 98 Gewichtsteilen Polymethylmethacrylatpulver werden 2 Gewichtsteile Benzoylperoxid zugegeben, worauf sich ein gründliches Vermischen zur Herstellung einer pulverförmigen Komponente anschließt. Zu 95 Gewichtsteilen Methylmethacrylat werden 5 Gewichtsteile eines sauren 2-Methacryloxyäthyl-2-bromäthylphosphats ²⁾ zusammen mit 2,5 Gewichtsteilen p-Toluolsulfinsäure zur Herstellung einer flüssigen Komponente gegeben.



Die Bindefestigkeiten betragen 162 kg/cm² im Falle des Systems A und 90 kg/cm² im Falle des Systems B.

Beispiel 3

Überzugsmassen C und D werden in der Weise hergestellt, daß das Phosphorsäureestermonomere mit einem polymerisierbaren Monomeren vermischt werden.

Masse C

Diese Masse wird in der Weise hergestellt, daß 10 Gewichtsteile eines sauren 2-Methacryloxyäthylphenylphosphats mit 90 Gewichtsteilen 2-Hydroxyäthylmethacrylat verdünnt werden.

Masse D

Diese Masse wird in der Weise hergestellt, daß 10 Gewichtsteile eines sauren 2-Methacryloxyäthyl-2-bromäthylphosphats mit 90 Gewichtsteilen 2-Hydroxyäthylmethacrylat vermischt werden.

Getrennt werden die folgenden zwei Arten von Füllpasten aus einem polymerisierbaren Monomeren, einem anorganischen Füllstoff und einem Härtungsmittel hergestellt.

P₁-Paste:

Bisphenol-A-diglycidylmethacrylat (nachfolgend als Bis-GMA bezeichnet)	16,8 Gew.-Teile
Triäthylenglycoldimethacrylat	2,8 Gew.-Teile
Mit einem Silan behandeltes Quarzpulver	80,1 Gew.-Teile
N,N-Diäthanol-p-toluidin	0,3 Gew.-Teile

P₂-Paste:

Bis-GMA	16,8 Gew.-Teile
Triäthylenglycoldimethacrylat	2,8 Gew.-Teile
Mit einem Silan behandeltes Quarzpulver	80,0 Gew.-Teile
Benzoylperoxid	0,4 Gew.-Teile

Mit einer kleinen Bürste wird entweder die Masse C oder die Masse D sparsam auf die Stirnoberfläche eines Elfenbeinstabes aufgebracht. Dann werden die vorstehend beschriebenen zwei Füllpasten während einer Zeitspanne von 30 Sekunden miteinander verknetet und übereinander auf die aufgeschichtete Grundierung aufgebracht. Ein Acrylharzstab wird dann fluchtend auf den Elfenbeinstab Ende an Ende angelegt, worauf das System in situ zur Erzielung einer Bindung zwischen den Stäben gehärtet wird. Die Bindefestigkeit wird nach der vorstehend beschriebenen Methode bestimmt. Die Bindefestigkeit beträgt 120 kg/cm², wenn die Masse C als Grundierüberzug verwendet wird, und 110 kg/cm² im Falle der Masse D. Bei einem Vergleichsversuch wird weder die Masse C noch die Masse D eingesetzt. Es wird keine Bindung zwischen dem Füllmaterial und dem Zahnbein festgestellt.

Ein gezogener menschlicher Backenzahn wird mit einer Luftturbine zur Erzeugung einer Kavität mit einem Durchmesser von ungefähr 4 mm und einer Tiefe von 3,5 mm in dem Halsteil des Zahnes ausgebohrt, worauf der Schmelz des Zahnes mit einer 50%igen wäßrigen Phosphorsäure geätzt und gut mit Wasser gespült wird. Dann wird die Kavität mit einem Luftstrom getrocknet. Nachdem ein dünner Überzug aus der Masse C oder der Masse D auf die Wand der Kavität aufgebracht worden ist, wird die vorstehend beschriebene gemischte Füllpaste in diese Kavität

eingefüllt. Die Härtungszeit beträgt 4 Minuten. Der Zahn wird in Fuchsinlösungen mit 0 und 60°C abwechselnd 60mal eingetaucht, wobei jede Eintauchung 1 Minute dauert. Die Randabdichtungswirkung wird anhand des Eindringens des Farbstoffs untersucht. Der Test zeigt, daß kein Farbstoff eindringt.

Beispiel 4

14,5 Gewichtsteile Bis-GMA, 3,0 Gewichtsteile Neopentylglycoldimethacrylat, 1,8 Gewichtsteile eines sauren 2-Methacryloxyäthylphenylphosphats, 80,7 Gewichtsteile des gleichen mit einem Silan behandelten Quarzpulvers, das zur Durchführung des Beispiels 3 verwendet worden ist, und 0,5 Gewichtsteile Benzoylperoxid werden zu einer Paste verknetet. Unmittelbar vor der Verwendung wird p-Toluolsulfinsäure in einer Menge von 1,0 Gewichtsteilen, bezogen auf das Gesamtgewicht, zugesetzt. Diese Füllmasse härtet in ungefähr 5 Minuten.

Nach der in Beispiel 3 beschriebenen Methode wird die vorstehend beschriebene Füllmasse in einen extrahierten Backenzahn eingefüllt, worauf die Randabdichtungswirkung um die Kavität herum untersucht wird. Man stellt kein Eindringen des Farbstoffes fest, so daß die Masse eine ausgezeichnete Abdichtungswirkung ausübt. Demgegenüber wird bei Verwendung einer Füllmasse, welche nicht die Phosphorsäureester-Verbindung enthält, unter den gleichen Bedingungen, wie sie vorstehend beschrieben worden sind, in vielen Fällen eine Eindringtiefe des Farbstoffes festgestellt, welche den Boden der Kavität erreicht, so daß nur eine schlechte Abdichtungswirkung erzielt wird.

Beispiel 5

Die folgenden Komponenten E und F werden als kalthärtendes Pulver/Flüssigkeits-Harzsystem hergestellt.

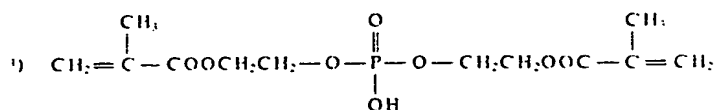
Komponente E

95 Gewichtsteile Polymethylmethacrylat (Molekulargewicht 250 000) werden mit 3 Gewichtsteilen Natriump-Toluolsulfonat und 2 Gewichtsteilen Dibenzoylperoxid zur Herstellung einer pulverförmigen Komponente vermischt.

Komponente F

80 Gewichtsteile Methylmethacrylat werden mit 10 Gewichtsteilen Äthylenglycoldimethacrylat, 9 Gewichtsteilen eines sauren Bis-(2-methacryloxy-

äthyl)phosphats¹⁾ und 1 Gewichtsteil N,N'-Diäthanol-p-toluidin zur Herstellung einer flüssigen Komponente vermischt.



Gleiche Gewichtsteile der Komponenten E und F werden in ein Glasgefäß eingefüllt und miteinander während einer Zeitspanne von 1 Minute verrührt. Die erhaltene Mischung wird auf die Stirnfläche eines Elfenbeinstabes sowie eines Acrylharzstabes aufgestrichen, worauf die zwei Stirnflächen fluchtend gegenein-

andergelegt werden. Die Bindefestigkeit zwischen den Stäben, die nach der vorstehend beschriebenen Methode ermittelt wird, geht aus der Tabelle 2 hervor. Auch nach einem längeren Eintauchen in Wasser wird eine stabile hochfeste Bindefestigkeit festgestellt.

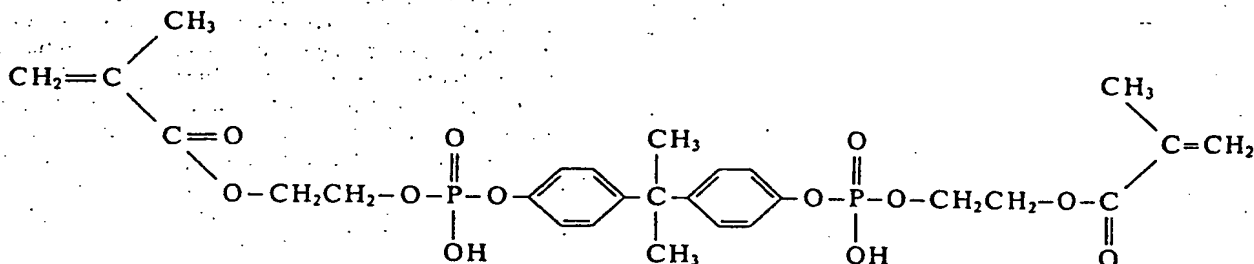
Tabelle 2

Zahl der Tage des Eintauchens in Wasser mit 37°C	1 Tag	7 Tage	30 Tage	90 Tage
Durchschnittliche Bindefestigkeit, kg/cm ²	150 ± 45	173 ± 47	138 ± 50	165 ± 65

Beispiel 6

40 Gewichtsteile Diäthylenglycoldimethacrylat werden gut mit 60 Gewichtsteilen Bisphenol-A-diglycidylmethacrylat und 330 Gewichtsteilen eines mit einem Silan behandelten α -Quarzpulvers (Teilchendurchmes-

ser 10 bis ungefähr 50 μ) vermischt, worauf die Mischung in zwei gleiche Teile aufgeteilt wird. Einer der Hälften werden 10 Gewichtsteile der Verbindung der Formel



zusammen mit zwei Gewichtsteilen Benzoylperoxid zugesetzt. Der anderen Hälfte werden zwei Gewichtsteile N,N-Dimethyl-p-toluidin zusammen mit 2 Gewichtsteilen Natrium-p-toluolsulfonat zugesetzt. Vor der Verwendung werden gleiche Portionen der zwei Pasten gründlich miteinander verknetet, zwischen Elfenbeinstäbe eingebracht und in situ härten gelassen. Die Erhärtung der gemischten Paste beginnt ungefähr 3 Minuten nach dem Vermischen und ist nach ungefähr 10 Minuten beendet. Die verbundenen Elfenbeinstäbe werden während einer Zeitspanne von 3 Tagen in Wasser mit 37°C gehalten, worauf die Bindefestigkeit mittels einer Instron-Zugfestigkeitstestvorrichtung gemessen wird. Da zwischen den Proben einige Unterschiede bestehen, schwanken die Bindefestigkeiten für 10 Stäbe von 108 bis 190 kg/cm², wobei der Mittelwert bei 178 kg/cm² liegt.

Portionen der vorstehend beschriebenen zwei Pasten werden miteinander vermischt und in eine Nr.-1-Kavität nach einer Phosphorsäureätzung eingefüllt, die aus einem extrahierten Zahn ausgebohrt worden ist. Derartige Proben werden einem Test unterzogen, der darin besteht, die Proben abwechselnd in wäßrige Farbstoffbäder mit 4 und 60°C jeweils insgesamt 100mal einzutauchen, wobei jedes Eintauchen 1 Minute dauert. Praktisch keine der getesteten Proben läßt ein Eindringen des Farbstoffs in das Zahnbein erkennen, worauf auf eine zufriedenstellende und verbesserte Bindung zwischen dem Zahn und dem Füllmaterial geschlossen werden kann.

Beispiel 7

20 Gewichtsteile der Phosphorsäureester-Verbindung, die zur Durchführung des Beispiels 6 verwendet wird, werden mit einer viskosen Flüssigkeit vermischt, die aus 30 Gewichtsteilen Tetraäthylenglycoldimethacrylat, 10 Gewichtsteilen Hydroxyäthylmethacrylat, 60 Gewichtsteilen Methylmethacrylat und 20 Gewichtsteilen Polymethylmethacrylat (Molekulargewicht 130 000) besteht. Die erhaltene flüssige Masse wird dazu verwendet, die mit Phosphorsäure geätzten Wände von Kavitäten in gezogenen Zähnen zu überziehen. Diese Kavitäten sind durch die Entfernung des zerfallenen Teils des Zahnbeins gebildet worden und weisen keine eine Festhaltung bedingende Form auf. Dann wird ein im Handel erhältliches Verbundharz in die Kavitäten

eingefüllt. Diese Zahnproben werden anschließend einem Test unterzogen, der dem in Beispiel 6 beschriebenen ähnlich ist. Die Ergebnisse zeigen eine äußerst zufriedenstellende Randabdichtungswirkung.

Beispiel 8

10 Gewichtsteile der gleichen Phosphorsäureester-Verbindung, die zur Durchführung des Beispiels 6 verwendet worden ist, werden in eine viskose Flüssigkeit eingetaucht, die aus 10 Gewichtsteilen Tetraäthylenglycoldimethacrylat, 90 Gewichtsteilen Methylmethacrylat und 20 Gewichtsteilen Polymethylmethacrylat (Molekulargewicht 130 000) besteht.

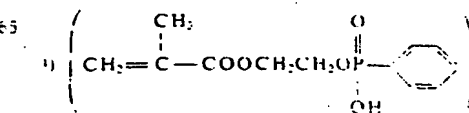
Dieser Flüssigkeit wird 1 Gew.-% Benzoylperoxid zusammen mit 1 Gew.-% Dimethyl-p-toluidin und 3 Gew.-% Natrium-p-toluolsulfonat zugesetzt. Die Mischung wird auf die Oberfläche eines Zahnes aufgebracht, worauf eine aus einem Polycarbonat bestehende Zahnklammer auf den überzogenen Zahn gepaßt wird. Die Bindung zwischen dem Zahn und der Klammer ist äußerst zufriedenstellend und bleibt während einer langen Zeitspanne stabil.

Beispiel 9

Als Pulver/Flüssigkeits-Zementsysteme werden die Massen G und H unter Einsatz verschiedener Phosphorsäuremonomere hergestellt.

System G

Zu 100 Gewichtsteilen Polymethylmethacrylatpulver werden 2 Gewichtsteile Benzoylperoxid zusammen mit 3 Gewichtsteilen Natrium-p-toluolsulfonat gegeben, worauf die Mischung gut zur Herstellung einer pulverartigen Komponente verrührt wird. Einer Mischung aus 80 Gewichtsteilen Methylmethacrylat und 10 Gewichtsteilen Äthylenglycoldimethacrylat werden 60 Gewichtsteile 2-Methacryloxyäthylphenylphosphonsäure¹⁾ zusammen mit 1,0 Gewichtsteilen N,N'-Diäthanol-p-toluidin zur Herstellung einer flüssigen Komponente zugegeben.



System H

Zu 100 Gewichtsteilen Polymethylmethacrylatpulver werden 2 Gewichtsteile Benzoylperoxid zusammen mit 3 Gewichtsteilen Natrium-p-toluolsulfonat zugegeben, worauf die Mischung gut zur Herstellung einer pulverartigen Komponente vermischt wird. Zu einer Mischung aus 80 Gewichtsteilen Methylmethacrylat und 10 Gewichtsteilen Äthylenglycoldimethacrylat werden 10 Gewichtsteile 2-Methacryloxyäthylisobutylphosphonsäure ²⁾ zusammen mit 1,0 Gewichtsteilen N,N'-Diäthanol-p-toluidin zur Herstellung einer flüssigen Komponente gegeben. Gleiche Portionen (bezogen auf das Gewicht) des Pulvers sowie der Flüssigkeit des vorstehend beschriebenen Systems G oder H werden miteinander verknetet, worauf die Mischung dazu verwendet wird, die Stirnfläche eines rechtwinkligen Elfenbeinstabes unter Erzeugung eines relativ dicken Überzuges zu überziehen. Ein rechtwinkliger Acrylharzstab mit einer Querschnittsfläche von 10 x 10 mm wird fluchtend gegen die in der vorstehend beschriebenen Weise überzogene Oberfläche gelegt, worauf das System in situ härten gelassen wird.



Die verbundenen Stäbe werden während einer Zeitspanne von 48 Stunden in Wasser mit einer Temperatur von 37°C eingetaucht, worauf die Bindefestigkeit unter Verwendung eines Autographen ermittelt wird.

Im Falle des Systems G beträgt die durchschnittliche Bindefestigkeit 160 kg/cm², während das System H eine durchschnittliche Bindefestigkeit von 148 kg/cm² ergibt. Diese Werte sind beträchtlich höher als der Durchschnittswert von 35 kg/cm² im Falle der entsprechenden Systeme G und H, die keine Phosphonsäureesterverbindung enthalten.

Beispiel 10

Ein nachfolgend näher erläutertes System, welches eine erfindungsgemäße Phosphonsäureesterverbindung enthält, wird hergestellt:

Komponente I

Bisphenol-A-diglycidyl-dimethacrylat	14,3 Gew.-Teile
2-Methacryloxyäthylphenylphosphonsäure	4,4 Gew.-Teile
Triäthylenglycoldimethacrylat	3,3 Gew.-Teile
Mit einem Silan behandeltes α-Quarzpulver	77,5 Gew.-Teile
Benzoylperoxid	0,45 Gew.-Teile
Hydrochinonmonomethyläther	0,05 Gew.-Teile

Komponente J

Bisphenol-A-diglycidyl-dimethacrylat	18,7 Gew.-Teile
Triäthylenglycoldimethacrylat	3,3 Gew.-Teile
Mit einem Silan behandeltes α-Quarzpulver	77,2 Gew.-Teile
Natrium-p-toluolsulfonat	0,55 Gew.-Teile
N,N'-Diäthanol-p-toluidin	0,2 Gew.-Teile
Hydrochinonmonomethyläther	0,05 Gew.-Teile

Gleiche Portionen, bezogen auf das Gewicht, der Komponente I und der Komponente J werden gründlich miteinander verknetet. Das erhaltene System härtet in 3 Minuten.

Dann wird die Bindefestigkeit bestimmt, die unter Verwendung der verkneteten Paste bei Anwendung auf einen Elfenbeinstab ermittelt wird. Die Bindefestigkeit beträgt nach einem 24 Stunden dauernden Eintauchen in Wasser 95 kg/cm². Ein gezogener gesunder menschlicher Vorderzahn wird routinemäßig mit einer Luftturbinen unter Bildung einer Kavität mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Tiefe von 2 mm ausgebohrt, worauf der Schmelz mit einer 50%igen wäßrigen Phosphorsäure geätzt, mit Wasser gespült und mit einem Luftstrom getrocknet wird. Gleiche Gewichtsmengen der Komponente I und Komponente J werden verknetet, worauf die erhaltene Paste in die Kavität eingefüllt wird. Die Zahnprobe wird in wäßrige Fuchsinlösungen mit 0 und 60°C abwechselnd insgesamt 60mal eingetaucht, wobei jeder Tauchvorgang während einer Zeitspanne von 1 Minute durchgeführt wird. Dieser Test ergibt im wesentlichen keinerlei Anzeichen eines Eindringens des Farbstoffs.

Beispiel 11

10 Gewichtsteile 2-Methacryloxyäthylphenylphosphonsäure werden mit einer Flüssigkeit vermischt, die aus 30 Gewichtsteilen Tetraäthylenglycoldimethacrylat, 40 Gewichtsteilen 2-Hydroxyäthylmethacrylat und 20 Gewichtsteilen Methylmethacrylat besteht.

Dieser Flüssigkeit werden 3 Gew.-% Natrium-p-toluolsulfonat zugesetzt. Nach einem gründlichen Vermischen wird die Mischung auf die Stirnflächen von benetzten Elfenbeinstäben mit einer kleinen Bürste zur Erzeugung eines dünnen Überzuges aufgebracht. Dann werden gleiche Teile im Handel erhältlicher Pasten gründlich miteinander vermischt, zwischen die Stäbe eingebracht und härten gelassen. Die vorstehend beschriebene Methode ergibt eine feste Bindung. Die miteinander verbundenen Stäbe werden in Wasser mit einer Temperatur von 37°C während einer Zeitspanne von 1 bis 30 Tagen gehalten, worauf die Bindefestigkeitswerte bestimmt werden. Die Ergebnisse gehen aus der Tabelle 3 hervor.

Tabelle 3

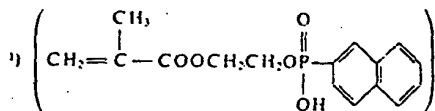
Anzahl der Tage des Eintauchens in Wasser	1	14	30
Bindefestigkeit, kg/cm ²	155	142	151

Die vorstehend beschriebene Masse wird zur Überziehung der Kavität eines gezogenen gesunden menschlichen Vorderzahnes nach der vorstehend beschriebenen Weise verwendet. Der Zahn wird anschließend einem Test unterzogen, der dem in Beispiel 6 beschriebenen Test ähnlich ist. Das Ergebnis ist eine ausgezeichnete Randabdichtung.

Beispiel 12

Die Oberfläche eines gezogenen gesunden Zahnes wird mit einer 50%igen Phosphorsäurelösung behandelt:

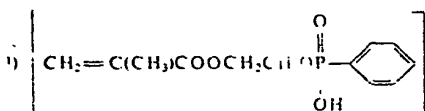
und gut mit Wasser gespült. 10 Gewichtsteile (2-Methacryloxyäthyl)- β -naphthylphosphonsäure¹⁾ werden mit 10 Gewichtsteilen Tetraäthylenglycoldimethacrylat, 80 Gewichtsteilen Methylmethacrylat und 30 Gewichtsteilen Polymethylmethacrylat (Molekulargewicht 130 000) vermischt.



Dieser Flüssigkeit wird 1 Gew.-% Benzoylperoxid zusammen mit 1 Gew.-% Dimethyl-p-toluidin sowie 3% Natrium-p-toluolsulfonat zugegeben. Nach einem gründlichen Vermischen wird die Mischung auf die Oberfläche des vorstehend beschriebenen Zahnes aufgebracht. Dann wird eine aus einem Polycarbonat bestehende Zahnklammer auf den überzogenen Zahn aufgesetzt. Dabei wird eine ausgezeichnete Bindung zwischen dem Zahn und der Klammer erzielt. Die Bindefestigkeit ist während einer langen Zeitspanne stabil.

Beispiel 13

Ein Dreihalskolben mit einem Fassungsvermögen von 300 ml, der mit einem Rührer, Kühler und Thermometer versehen ist, wird mit 200 g Toluol, 40 g Methylmethacrylat, 2 g (2-Methacryloxyäthyl)phenylphosphonsäure¹⁾ und 0,2 g Benzoylperoxid gefüllt.



Unter kräftigem Rühren wird die Polymerisationsreaktion bei 90°C während einer Zeitspanne von 3 Stunden durchgeführt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung einer großen Menge Äthyläther zur Ausfällung des Polymeren zugesetzt. Das Polymer wird gut getrocknet und zur Herstellung eines mikrofeinen Pulvers mit einer Größe, die 200 Mesh nicht übersteigt, zerkleinert.

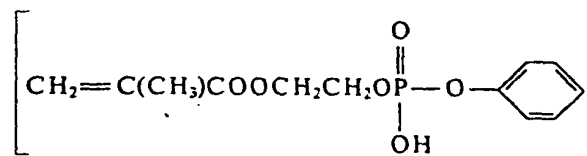
Zu 100 Gewichtsteilen dieses feinteiligen Polymeren werden 3 Gewichtsteile Natrium-p-toluolsulfonat zusammen mit 2 Gewichtsteilen Benzoylperoxid gegeben, worauf sich eine gründliche Vermischung zur Herstellung einer pulverförmigen Komponente anschließt.

Zu einer Mischung aus 80 Gewichtsteilen Methylmethacrylat und 20 Gewichtsteilen Äthylenglycoldimethacrylat wird 1 Gewichtsteil N,N'-Diäthanol-p-toluidin gegeben. Die erhaltene monomere Masse sowie die vorstehend beschriebene pulverförmige Komponente werden dazu verwendet, die Stirnfläche eines rechtwinkligen Elfenbeinstabes mit einem Pinsel zur Erzeugung eines vergleichsweise dicken Überzuges zu überziehen. Die Endfläche eines rechtwinkligen Stabes aus einem Acrylharz wird fluchtend gegen die in der vorstehend beschriebenen Weise überzogene Stirnfläche gelegt.

Die verbundenen Stäbe werden in Wasser mit einer Temperatur von 37°C während einer Zeitspanne von 24 Stunden eingetaucht, worauf die Bindefestigkeit unter Verwendung eines Autographen[®] ermittelt wird. Die durchschnittliche Bindefestigkeit für 10 Proben beträgt 154 kg/cm².

Nach der vorstehend beschriebenen Weise wird eine Masse hergestellt, mit der Ausnahme, daß (2-Methacryl-

oxyäthyl)phenylphosphorsäure



anstelle der (2-Methacryloxyäthyl)phosphonsäure verwendet wird. Die Bindefestigkeit wird unter den gleichen Bedingungen, wie sie vorstehend beschrieben worden sind, ermittelt. Die durchschnittliche Bindefestigkeit beträgt 162 kg/cm².

Beispiel 14

Die folgenden Komponenten werden zur Herstellung eines aus zwei Flüssigkeiten bestehenden Zementsystems für Auskleidungszwecke sowie eines Zweipastenverbundharzsystems hergestellt:

Komponente K (flüssig)

Saures 2-Methacryloxyäthylphenylphosphat	20 Gew.-Teile
Bisphenol-A-diglycidylmethacrylat	10 Gew.-Teile
Neopentylglycoldimethacrylat	60 Gew.-Teile
Methacrylsäure	10 Gew.-Teile
Benzoylperoxid	3 Gew.-Teile
Hydrochinonmonomethyläther	0,05 Gew.-Teile

Komponente L (flüssig)

2-Hydroxyäthylmethacrylat	40 Gew.-Teile
Bisphenol-A-diglycidylmethacrylat	40 Gew.-Teile
Diäthylenglycoldimethacrylat	20 Gew.-Teile
Natriumbenzolsulfonat	2 Gew.-Teile
N,N'-Diäthanol-p-toluidin	3 Gew.-Teile
Hydrochinonmonomethyläther	0,05 Gew.-Teile

Komponente M

Die gleiche Paste wie die Paste P₁, die zur Durchführung des Beispiels 3 verwendet worden ist.

Komponente N

Die gleiche Paste wie die Paste P₂, die zur Durchführung des Beispiels 3 verwendet worden ist.

In einem gezogenen Zahn wird eine Kavität von ungefähr 2 mm im Durchmesser sowie mit einer Tiefe von 4 mm gebildet. Die Kavität sowie der Schmelzteil um die Kavität werden mit der Paste überzogen, welche 50% der sauren wäßrigen Phosphorsäurelösung und 10 Gew.-% Aerosil[®], das der Lösung zugesetzt worden ist, enthält. Dann erfolgt ein Spülen mit Wasser nach 1 Minute und ein Trocknen mit einem Luftstrom. Gleiche Gewichtsportionen der Komponente K und der Komponente L werden zum Überziehen der Wand der Kavität sowie des Schmelzteils um die Kavität herum vermischt. Gleiche Gewichtsteile der Komponente M sowie der Komponente N werden miteinander verknetet und in die Kavität eingefüllt. Nach 5 Minuten wird die gefüllte Kavität mit einem Diamantwerkzeug und dann mit einem pastenähnlichen Fertigbearbeitungsmittel poliert. Der Zahn kann, was die ästhetischen sowie die mechanischen Eigenschaften betrifft, als durch diese Behandlung perfekt repariert angesehen werden. Außerdem wird eine äußerst zufriedenstellende Randabdichtung festgestellt.

1/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001849997

WPI Acc No: 1977-71019Y/197740

**Cement for hard human tissue - using a phosphoric acid and or acid ester
cpd. contg. a polymerisable gp.**

Patent Assignee: KURARAY CO LTD (KURS)

Number of Countries: 005 Number of Patents: 013

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2711234	A	19770929				197740 B
JP 52113089	A	19770921				197744
FR 2344281	A	19771118				197802
JP 53067740	A	19780616				197830
JP 53069494	A	19780620				197830
JP 80002235	B	19800118				198007
JP 80005790	B	19800209				198010
GB 1569021	A	19800611				198024
JP 80030768	B	19800813				198036
US 4259075	A	19810331				198116
US 4259117	A	19810331				198116
DE 2711234	B	19810507				198120
US 4368043	A	19830111				198305

Priority Applications (No Type Date): JP 76145049 A 19761130; JP 7630045 A
19760317; JP 76143807 A 19761129

Abstract (Basic): DE 2711234 A

Cement for the hard tissues of human bodies. This contains a phosphoric acid (PA) and/or a phosphoric acid ester (PAE) cpd., contg. not <1 polymerisable functional gp. and at least a C-O-PO(OH)-O-C or a C-O-PO(OH)-C combination; or a cpd. with high molecular wt. obtainable by polymerisation of the P acid/acid ester cpd. either alone or as comonomer units.

Use of the cements results in binding strengths higher than hitherto known and the results are maintained for a long time and in moist conditions e.g. in the mouth or body. The cements may be applied normally without difficulty. They have negligible oral toxicity and no significant effect on the pulp. They are used for teeth and bone repair.

In an example 10 pts. phosphoric acid or acid ester cpd. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}(\text{CH}_2)_2-\text{OPO}(\text{OH})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{p})-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4(\text{p})-\text{OH}$ is mixed with 100 pts. of a polymethyl methacrylate/acrylate monomer resin mixt., and polymerised using a benzoylperoxide/Na-p-toluene sulphinate/di-Me-p-toluidine system.

Derwent Class: A96; D21; P31; P32

International Patent Class (Additional): A61B-017/18; A61F-001/24;

A61K-005/01; A61K-006/02; C08F-030/02; C08L-043/02; C09J-003/14;

C09K-003/00

?



1

1

1